

岩石鉱物鉱床学会誌

第46巻 第2号

昭和36年(1961)8月5日

研究報文

花崗岩接触部における放射能分布ならびに元素の分布について

(追補) {初 田 甚一郎
西 村 進

北海道の熔結凝灰岩の岩石化学的研究 (II) {佐 藤 文義
香 川 男
白 幡 郎
志 浩
吉

バーネス鉱の加熱変化について 岡 田 広 吉

福島県石川町塩沢後田ベグマタイト産の褐簾石, フェルグソン石

およびモナズ石の化学成分 長谷川 修 三

福島県雲水峰鉱山産蛭石のX線の性質 {大 森 啓 一
長 谷 修 三
吉 岡 隆

抄 録

鉱物学および結晶学 クロリトイド 他4件

岩石学および火山学 Soay 島ビクライトによる砂岩の熔融 他8件

金 属 鉱 床 学 Arkansas, Saline County の石炭石鉱床に
おけるニッケルの産状 他3件

石 油 鉱 床 学 堆積物および石油中の炭化水素 他3件

東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室内

日本岩石鉱物鉱床学会

特に、1.00div/min (前報参照) 以上のものでは黒雲母中にハローが多く認められ、0.25 div/min 以下の弱放射能のものでは今までにハローが認められたものはない。(3) 斜長石は1.00div/min 以上のものでは殆んど bytownite で、それ以下のものは bytownite と labradorite とが共存するものが多い。(4) 0.75div/min 以上の試料は粗粒のものが多く、0.75div/min 以下のものでは中粒が殆んどである。

β 放射能と主成分鋇物との関係についていえば、一般に β 放射能の高いものは正長石又は石英を多く含有する。特にその内でも正長石の含有量の多いもの程 β 放射能が強い。その上、正長石を一番多く含有しているものでもそれに次いで多い鋇物が石英である場合の方が、斜長石である場合よりも β 放射能が強い。

田ノ上花崗岩では主成分は石英・正長石・斜長石・黒雲母で、副成分としてはジルコンをかなり多く含み、斜長石は Ab- 成分に富むが、木屋花崗岩では主成分は斜長石・石英・正長石・角閃石・黒雲母であり、斜長石は田ノ上岩体のものよりも An- 成分に富む。

牛来氏²⁾ は火成岩に特有な例である“C 双晶”をなす斜長石が圧倒的に多い場合の花崗岩を I-Group とし、変成岩にしばしば見るように“C 双晶”をなす斜長石に乏しい場合を M-Group としている。

ところで、田ノ上花崗岩体の斜長石の双晶には C 型のものが非常に多く、木屋岩体の斜長石の双晶には非常に稀である。よつて、牛来氏の見解にしたがえば、田ノ上岩体は火成岩起源であり、木屋岩体は変成作用の産物であるといえよう。

ホルンフェルスの方に注目すると、田ノ上花崗岩に接するホルンフェルスは再結晶の度合の異なつた部分の分布が非常にリズムカルで、これに伴つて放射能分布も波状に変化している。そのうちかなり大きい結晶のできている部分では放射能が強く、黒雲母中にハローをとまうこともある。木屋岩体では再結晶作用が全体的に進んでおり、比較的一様になつていてハローは認められない。

3. 化学成分と接触部をよぎる放射能分布曲線の型との関係

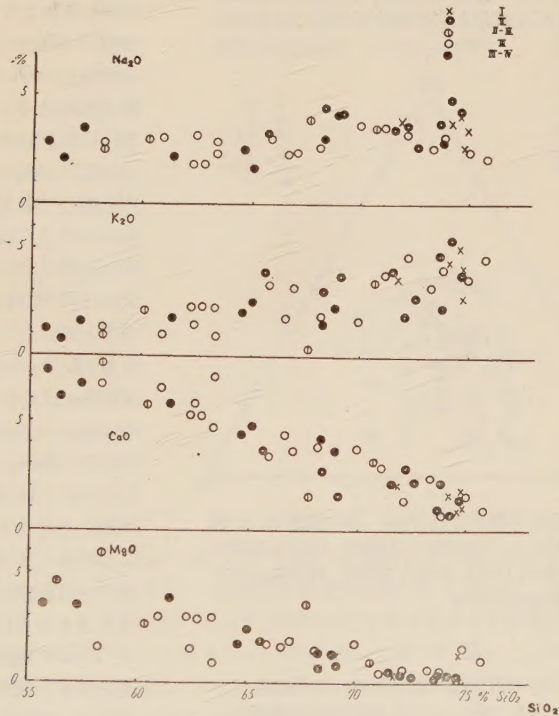
地質調査所の服部、野沢両氏³⁾ によりまとめられた本邦産花崗岩質岩石の分析値を用い、放射能分布曲線の型とその接触作用にあづかつた花崗岩の化学成分との関係をいろいろと取扱つた。その二、三の例を第 I 図に示す。

これによると、あまりはつきりとした関連性は見られないが、第 2 図に示す通り K_2O と Al_2O_3 との関係を示す図上で放射能分布曲線の各型が占める位置に注目すると、この成分関係と放射能分布曲線の型との間には関連性が見出される。すなわち第 I 型→第 II 型→第 III 型→第 IV 型の変化に応じて K_2O は減少し Al_2O_3 が増加する傾向が見出される。この傾向は火成岩の花崗岩から変成岩の花崗岩への傾向を示すと考えられる。

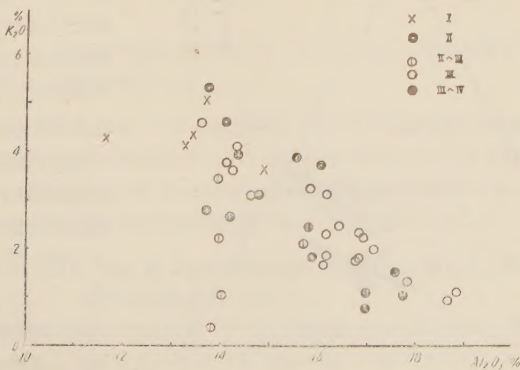
4. ノルム計算による成分と接触部をよぎる放射能分布曲線の型との関係

(1) 石英—曹長石—灰長石の三成分系 放射能分布測定に供した花崗岩についてノルムの決定を行ない、第 3 図の石英—曹長石—灰長石の三成分系図を得た。この図において同一の放射能分布曲線型に属するものは同じ記号で表わした。第 I 型は水蒸気圧 500kg/cm²

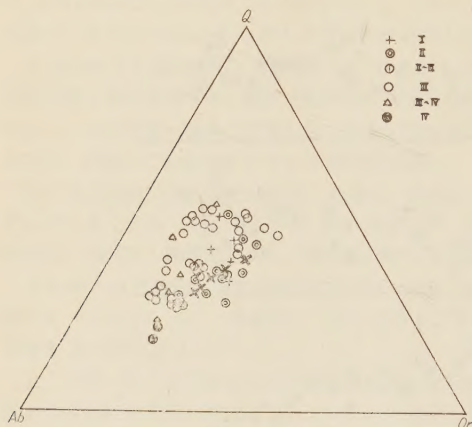
第1図 化学成分と接触部をよぎる放射能分布曲線の型との関係



第2図 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分と接触部をよぎる放射能分布曲線の型との関係

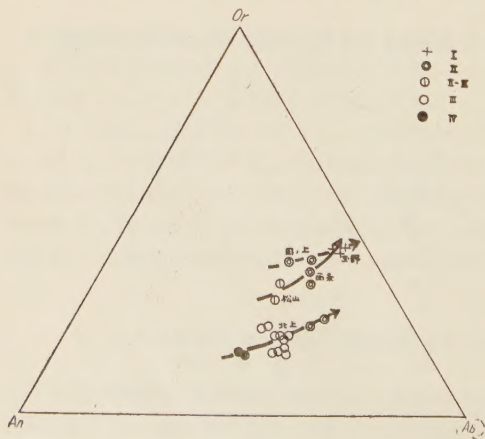


第3図 石英—曹長石—灰長石—三成分系図に表わされる成分と放射能分布曲線による型との関係



この図の中で標示される印、Xの成分は上部から Tuttle と Bowen (1958) による水蒸気圧が夫々 500, 1000, 2000, 3000, 4000 kg/cm² のときの共融点を示す。

第4図 田ノ上岩体，北上山地，松山西条—玉野岩体の各岩体における放射能分布曲線による型とノルム計算による長石成分との関係



の時の共融点附近に集まり、第 II 型および第 II~III 型は 2, 3 を除いて 1000, 2000, 3000 kg/cm² の時の共融点附近に集まる。それに対して、第 III 型は全体をおおように広く分布するが、第 III~IV 型・第 IV 型は 4000 kg/cm² または更にそれ以上の圧力のときの共融点が表われると予想される附近に位置する。

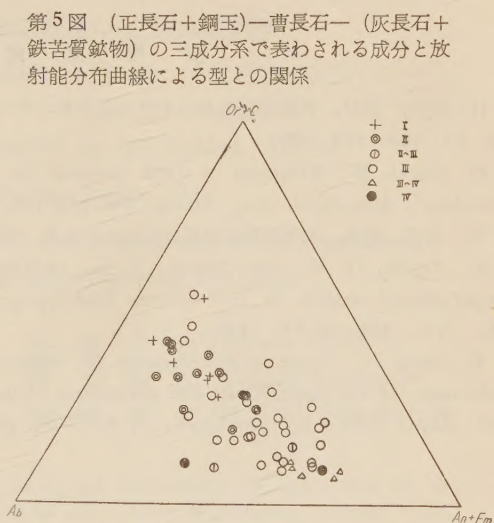
N. L. Bowen と O. F. Tuttle 両氏⁴⁾の研究によると共融点は水蒸気圧が 500, 1000, 2000, 3000, 4000 kg/cm² になるにしたがつて図に示すように上部の X なる成分から曹長石成分に富む成分へと次第に変化している。これらをもとにして Bowen と Tuttle 両氏は火成起源の花崗岩は比較的浅所の生成物であり、変成作用にもとづき生成した花崗岩や花崗片麻岩は比較的深所生成物であるとのべている。しかし、佐藤信次氏⁵⁾は本邦の花崗岩の分析結果からそのようなことは期待出来ないとのべているが、この図をみると少なくとも第 I 型の花崗岩は比較的浅所生成物であり、第 IV 型の花崗岩は比較的深所生成物であると云つてもよさそうである。

(2) 正長石—曹長石—灰長石の三成分系 正長石—曹長石—灰長石の三成分系によつ

て表わされる長石成分と放射能分布曲線による型との関係については一部前報¹⁾に発表した。今度、田ノ上岩体の北部と西部（夫々第II型、第I型を示す）の接触部、岩手県北上山地の岩体の各接触部（第II型、第III型、第IV型）、および同一岩体かどうかは不明であるが、松山市東部の接触部（第II~III型）—西条市西部の接触部（第II型）—玉野市北部の接触部（第I型）とそれらの各接触部付近の花崗岩のノルム計算による長石成分を対照してみると、第4図に明かなように、第I型に富むものから共融

点に近づく傾向と、第IV型から第I型への変化の傾向とが一致している。

(3) (正長石+鋼玉)—曹長石—(灰長石+鉄苦質鋳物)の三成分系 (正長石+鋼玉)—曹長石—(灰長石+鉄苦質鋳物)の三成分系で表わされる成分と放射能分布曲線による型との関係を第5図に示す。これをみると、第I型から第IV型にいたる変化は、最初(正長石+鋼玉)と曹長石成分にとめるものから(灰長石+鉄苦質鋳物)成分にとめるものへの変化と相伴う傾向のあることが認められる。



5. 結 び

今後の問題として、特に各元素の定量分析をしてしらべるべき点が残されているが、今後の補足的研究では一応次の事がいえよう。

田ノ上、木屋岩体については (a) α 放射能は Th, U 系列元素の含有量に関係があり、 β 放射能は特に K 含有量に関係が深いことが岩石薄片のモードからも確められた。

(b) 放射能分布の研究で予想したことが、斜長石の双晶の特徴からも、田ノ上岩体は火成起源であり、木屋岩体は変成作用の産物であることが確められた。

一般の岩体については (a) 第I型は K_2O に富み Al_2O_3 に乏しく、第IV型は Al_2O_3 に富み K_2O に乏しく、夫々両極端を示している。

(b) 第I型は浅所生成物であり第IV型は深所生成のものであると考えられる。

(c) ノルム計算による長石成分は第IV型から第I型になるにしたがつて共融点に近づく。

引用文献

- 1) 初田, 西村, 花崗岩接触部における放射能分布ならびに元素の分布について, 岩鉱, **45**, 163~173, 1961.
- 2) Gorai, M., Proposal of twin method for the study of the "Granite problem", Jour. Geol. Soc. Japan, **56**, 149-156, 1950.
- 3) 服部, 野沢, 本邦産花崗岩質岩石の化学成分, 地質調査所報告, 1959.
- 4) Tuttle, O. F. and Bowen, N. L., Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, Geol. Soc. Am., Memoir **74**, 1958.
- 5) Sato, S., Some considerations on origin of granites, with special reference, to the application and discussion of the Bowen and Tuttle's theory, Sci. Rep., Tokyo Kyoiku Univ., C, **8**, 5-18, 1961.

北海道の熔結凝灰岩の岩石化学的研究

第2報 (喜茂別, 洞爺, 十勝および大雪熔結凝灰岩)

Petrochemical studies on the welded tuffs in
Hokkaido, Japan (II)(Petrochemical studies on the welded tuffs from Kimobetsu,
Toya, Tokachi and Daisetsu districts)

佐 藤 文 男 (Fumio Sato)*

香 川 義 郎 (Yoshio Kagawa)*

白 幡 浩 志 (Hiroshi Shirahata)*

Abstract: The authors analyzed chemically 16 specimens of the welded tuffs in Hokkaido; those are 4 from Kimobetsu, 3 from Toya, 4 from Tokachi, 4 from Daisetsu and 1 from Shikotsu districts. SiO_2 contents range from 54.31 to 72.12 percents, therefore there are rhyolitic, dacitic and andesitic welded tuffs. They are mostly plotted in the field of Kuno's hypersthene rock series in the $\text{MgO}-(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ diagram, proving to have been derived from the magma contaminated by sialic materials. Among them, the Tokachi and Daisetsu welded tuffs are clearly richer in alkalis, especially K_2O corresponding to SiO_2 than the others.

Such characteristics shown in the chemical composition of the welded tuffs is similar to that of lavas from the same inner subzone of volcanic zone along the Kurile arc. Original magma from which the Tokachi and Daisetsu welded tuffs were derived must have had the composition of the high alumina basalt proposed newly by Kuno, which is rich in alumina and higher in alkalis than the tholeiitic basalt magma. While the other welded tuffs which belong to the Nasu zone situated at the outer side of volcanoes along the north-eastern Japan arc considered to have been derived originally from the tholeiitic magma.

1. 序 言

熔結凝灰岩の研究は洪積世の火山活動の特性を知る上に重要な問題である。著者等は先年来、北海道の各地に広い分布を有するこの種岩石の岩石化学的研究に着手し、既に登別および支笏熔結凝灰岩については報告した¹⁾。その後更に喜茂別、洞爺湖、十勝岳および大雪山周辺のものについて、新に化学分析を行い、登別、支笏、洞爺、喜茂別の東北日本弧に沿う外側火山帯に属する熔結凝灰岩と、大雪、十勝の千島弧に沿う内側火山帯に属す

* 室蘭工業大学鉱山工学科応用地質学教室

る熔結凝灰岩について、化学組成の比較検討を試みた。これらが今後熔結凝灰岩の研究者に何等かの参考になれば著者等の幸とするところである。

本研究の発表にあたって、常に御懇篤なる御指導、御助言を賜わった北海道大学石川俊夫教授に感謝する。

2. 産 状

北海道の熔結凝灰岩に就いては、最近においても多くの研究²⁻¹⁸⁾が発表され、喜茂別、洞爺、十勝、大雪山のものについても、その分布と産状の概略は知られている。従つてこゝには特に筆者等が分析試料採集の際、調査した範囲で注意をひいた点のみについて述べるに止めることにする。

十勝熔結凝灰岩は北海道の熔結凝灰岩中最も広大な分布を示すもので、一つの噴火の中心より噴出せられたものでなく、数個の火口から数回に亘り噴出せられたもののごとく思われたが、最近高橋俊正¹⁸⁾は、この活動は北々東方向の割目噴出によつて行われたものとし、時代の異なる3熔結凝灰岩層の存することを明らかにしている。この内最も広大な分布を示すものは十勝下部熔結凝灰岩と称せられるもので、筆者等の分析したものはこの岩層中のものである。又筆者等は従来大雪熔結凝灰岩のみの分布地域と認められた上川町、層雪峽の中間、発電所近くの道路において、大雪熔結凝灰岩下に露出する十勝熔結凝灰岩を見出し、新たに分析を行つた。大雪熔結凝灰岩には厚さ 200m におよび柱状節理の著しい部分があるが、喜茂別のは厚くても 50m 洞爺のは 80m 位である。支笏熔結凝灰岩については、筆者等¹⁾が第1報において既に述べたが、今回支笏湖に近い千歳川滝下のもの1個を採集分析した。支笏湖附近は噴出中心に近いところで、硬い集塊岩状の部分が多く、漸次遠方に軟質凝灰岩状に漸移するが、今回分析したものは石英安山岩質の支笏熔結凝灰岩の平均値よりも SiO_2 11% も少なかったことは、岩質が集塊岩質不均一で、分析試料中に石質岩片の混入せるためか、尙検討を要するものと思われる。

熔結凝灰岩は一般に垂直的にも水平的にも岩質は漸移し、且つ多量の大小石質岩片、軽石片を混在し時に集塊岩状ともなり、堅く熔結して熔岩状ともなるので、分析試料岩片の採集や分析試料の作製には注意を要するものと思われる。

3. 岩 質

熔結凝灰岩は一般に淡灰—淡黄—淡黄褐色、極めて粗鬆、多孔質で、肉眼で斜長石、有色鉱物、酸性のものでは石英の斑晶を容易に認めることが出来る。岩石中によく平板状、繊維状に引延ばされた灰白色の浮石片を多量に含み、一般には軟質凝灰岩状のものが多く、又可成り硬いもの、大小の石質岩片を多量に含み、甚しきは集塊岩状のもの、更に黒色玻璃質安山岩状のものまで種々ある。

鏡下で観察すれば、流紋岩質のものから安山岩質のものまでである。喜茂別、洞爺、十勝のものは流紋岩質で何れも多量の石英が斑晶として存在し、且つ角閃石を含んでいるが、十勝のものは更に多量の黒雲母を含んでいる。しかし、洞爺のものの内集塊岩状をなすものには、石英が少く、角閃石も欠く普通輝石紫蘇輝石安山岩質のものがある。支笏のものは時に角閃石を含んだ角閃石普通輝石紫蘇輝石石英安山岩質であるが、支笏湖畔の集塊岩

質のものは石英および角閃石が全く存しない。

大雪のものは登別のものと同様に普通輝石紫蘇輝石安山岩質であるが、共に石英を含む部分がある。又大雪のものにはしばしば普通角閃石を含んでいる。

構成鉱物成分中石英は一般に不規則破片状或は一部円味を帯びた融蝕形を呈する。特に十勝、喜茂別のものに多量に含有され、最大径 5mm、他の斑晶鉱物よりはるかにその量が多い。斜長石は不規則破砕状乃至半自形で累帯構造を示すものが多い。各熔結凝灰岩において斜長石の成分は十勝 An 24~43%, 喜茂別 An 30~40%, 支笏 An 40~55%, 大雪 An 45~55%, 洞爺 An 40~55%, 登別 An 55~65% を示し、一般に中性長石乃至曹灰長石に当る安山岩質の斜長石が稍 An 成分に富んでいる。又第2表のノルム斜長石と比して相当な傾向には矛盾がない。黒雲母は一般に黒褐~淡黄褐の多色性が著しく、特に十勝のものには多量に含まれ最大径 1mm を示す。角閃石は黄緑~濃褐色の多色性が著しく、小柱状を示す。輝石類には普通輝石と紫蘇輝石があり、登別、支笏、洞爺、喜茂別のものにおいては紫蘇輝石が普通輝石よりも多量である。

熔結凝灰岩の石基は大部分ガラス質であるが、部分的に相違がある。一般に淡灰~淡褐黒色のガラスと無色透明のガラスが流動彎曲しながら連つて流理構造を呈し、時に水滴状を示して集合している。一般に無色透明なガラスは肉眼的には軽石状のところに多い。又微細な鱗珪石、クリストバル石の集合している部分や潜晶質の部分が認められる。十勝、大雪のものでは暗灰色のガラスに球顆状構造が発達し、その間を無色のガラスが埋めている。鈴木淑夫¹¹⁾の述べたごとく、ガラス片がのばされて互に接着していることより、噴出の際に可成り高温で粘性を保つた結果を示すものと思われ、又潜晶質部は堆積後も可成り長時間高温を保つたため、一部に脱玻璃作用も行われたことを示すものであろう。この熔結構造は地域により、或は部分によつて著しい処と然らざる処とある。十勝、喜茂別のものは一般にこの構造がよく発達し、登別のものには殆んど認められない。筆者等は熔結構造のよく発達したものは、十勝、喜茂別のごとき珪酸分の多い流紋岩質のものに多い傾向のあるものと考え、このことは珪酸分のより少ないものより更に熔融点が低く、従つて再熔融し易く、より長く熔融の状態を保ち得たことにも起因したものであろうと考えている。

4. 化 学 組 成

筆者等は北海道の熔結凝灰岩の内、喜茂別のもの4個、洞爺のもの3個、十勝のもの4個、大雪のもの4個及び支笏のもの1個を新たに化学分析し、その結果を第1表に示した。更に既に報告した登別及び支笏熔結凝灰岩¹⁾の平均値をも表示した。第1表によれば SiO_2 の含有量は 54.31% より 72.12% の広い範囲に亘つており、安山岩質のものより流紋岩質のものまで存していることを示している。即ち大雪のものは SiO_2 54.31~63.46%, 登別の平均値は 64.27%, 洞爺のもの 65.00~69.06%, 十勝のもの 69.00~72.12%, 喜茂別のもの 65.96~70.00% 支笏の平均値 69.28% を示し、これら化学組成の特徴は 鉱物組成と大体において相対応している。たゞ今回分析した支笏のものに前述のごとく平均値に比して著しく SiO_2 含有量の低いものがあり、その他大雪のものが SiO_2 に約 9% の変化範囲を示している外は著しい差異はなく、夫々様な化学組成

第1表 北海道の

成分	区分 番号	登別熔結 凝灰岩	喜茂別熔結凝灰岩				洞爺熔結凝灰岩		
		1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂		64.27	65.96	67.30	69.82	70.00	65.00	68.28	69.06
TiO ₂		0.18	0.45	0.30	0.24	0.20	0.60	0.48	0.26
Al ₂ O ₃		15.78	16.32	17.15	17.56	17.30	17.48	17.28	14.88
Fe ₂ O ₃		3.36	1.11	0.25	0.46	0.50	1.01	1.20	0.96
FeO		2.88	3.24	3.10	1.25	1.24	2.35	1.24	0.90
MnO		0.36	0.18	0.16	0.13	0.15	0.12	0.14	0.14
MgO		1.64	1.68	1.62	0.50	0.55	1.44	0.52	1.10
CaO		5.62	4.84	4.70	2.76	2.86	4.80	3.52	2.10
Na ₂ O		3.64	3.88	3.84	3.76	3.68	3.40	3.36	3.80
K ₂ O		1.54	1.36	1.44	1.34	1.20	1.24	1.34	1.77
P ₂ O ₅		0.20	0.17	0.18	0.18	0.19	0.16	0.17	0.20
-H ₂ O	}	0.83	0.50	0.81	1.70	2.85	1.40	1.58	1.32
+H ₂ O									
			0.68		1.06		1.48	1.20	3.16
Total		100.30	100.37	100.85	100.76	100.72	100.48	100.31	99.65

1. 4ヶの平均値, 2. 鈴川駅前, 3. 喜茂別より, 4. 新大滝駅附近, 5. 新大滝駅附近, 6. 長流川. 集塊岩状のもの, 7. 長流川. 稍粒状節理のあるもの, 8. 長流川. 未凝固のもの, 9. 層雲峡下発電所附近, 10. 白金温泉

を示し、特に十勝のものは各部分共殆んど同様な組成を有していることを示している。

更に洞爺熔結凝灰岩においては中心より遠ざかるに従つて SiO₂ 含有量を増し、支笏のものにも稍この傾向があるが¹⁾、その他ではこの傾向は認められない。

次に SiO₂ に対する Al₂O₃, CaO, Total FeO, MgO, Na₂O および K₂O の含有量の変化を第1図に示し、種子田定勝¹⁹⁾²⁰⁾による本邦火山岩の化学組成平均値の示す曲線を標準として比較した。第1図によると、Al₂O₃ は概して本邦の平均よりも高く、特に喜茂別、洞爺、大雪が著しく、CaO も一般に高いが、MgO や Total FeO では明らかな傾向は認められない。最も著しいことはアルカリ含有量において、特に K₂O においては千島火山帯内側の十勝、大雪火山列に属する十勝および大雪の熔結凝灰岩が平均値より高く、その他那須火山帯に属する熔結凝灰岩と明らかに異つた傾向を示していることである。このことは熔岩の化学組成に示される内側火山帯の特性²¹⁾と全く同様な特徴が熔結凝灰岩においても認められることを示すものである。更に K₂O/Na₂O の関係図をつくると第2図のごとく、十勝、大雪のものが他に比して高く、特に大雪のものは本邦平均値よりはるかに高い値を示し、両者共にアルカリの中でも特に K₂O に富むことが著しい。次に第1表の分析値よりノルムおよびニグリ値を算出し、ノルム石英を第3図、ニグリ値 qz を第4図に示した。大雪、十勝のものが本邦火山岩平均値に比して判然と低く、珪酸の飽和度低く、比較上 alkalic であることを示す。又両者はノルム長石において第5図に示すごとく、平均値より Or に富み、ノルム輝石は第6図のごとく Wo が高い。更に両者はニグリ値において alk/al-alk は第7図に示すごとく、平均値より高く、k-mg 関係は第8図のごとく、平均曲線の右側に位して K₂O に富むことを示している。

これらの事実は十勝、大雪の熔結凝灰岩がその他のものに比して、珪酸の飽和度が低く、アルカリ特に K₂O に富み、alkalinity のより高いものであることを示し、外側お

熔結凝灰岩の化学成分

十 勝 熔 結 凝 灰 岩					支笏熔結凝灰岩		大 雪 熔 結 凝 灰 岩			
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
69.00	70.00	71.20	71.57	72.12	69.63	58.56	54.31	58.48	60.40	63.46
0.15	0.15	0.10	0.29	0.10	0.10	0.35	0.20	0.15	0.30	0.28
14.84	14.08	15.32	13.11	14.56	14.32	18.80	20.50	18.55	17.90	17.73
1.43	1.30	0.90	2.62	0.85	2.08	3.15	0.72	1.16	1.16	0.76
1.78	1.51	0.54	0.78	1.20	1.90	4.62	3.68	5.32	4.06	3.04
0.20	0.20	0.24	0.07	0.20	0.15	0.50	0.50	0.35	0.24	0.18
1.28	1.34	0.68	0.64	0.64	1.12	2.82	2.57	2.80	3.16	2.56
4.30	3.56	3.46	2.19	3.70	3.20	7.84	8.30	7.50	6.78	5.60
4.00	3.80	3.85	3.89	3.85	3.09	2.52	2.87	3.35	3.56	3.60
2.40	2.30	2.65	3.39	2.60	1.88	0.90	1.14	1.94	2.50	2.40
0.17	0.20	0.15	0.06	0.20	0.19	0.15	0.12	0.15	0.16	0.14
1.20	2.12	0.40	0.60	0.20	2.46	0.50	5.40	0.84	0.30	0.30
		0.90	0.42	0.50					0.20	0.75
100.39	100.56	100.39	99.63	100.72	100.13	100.71	100.31	100.59	100.72	100.80

11. 美咲採石場, 12. 分析者, 勝井義雄, 13. 美咲採石場, 14. 6 ケの平均値,

15. 支笏湖畔滝下, 16. 松山温泉, 17. 層雲峡入口, 18. 層雲峡小函, 19. 層雲峡大函

よび内側火山帯の熔岩の化学組成において示される特性²²⁾と全く同様であり, 洪積世, 沖積世を通じて同一地域においては同種本源岩漿に由来する火山活動を継続して来たことを暗示する。特に石英に著しく富む流紋岩質の十勝熔結凝灰岩と安山岩質の大雪熔結凝灰岩が同じ傾向を有することは, 岩質は著しく異なるが, 本源的には関係深いものであることを示し, 興味がある。又各成分関係図において, しはしば洞爺および喜茂別熔結凝灰岩が相伴つて一つの集群を形作っていることは, これらの本源において互に関係の深いことを暗示しているごとく, その噴出中心の従来明らかでなかつた喜茂別熔結凝灰岩の所屬を示す上において重要である。

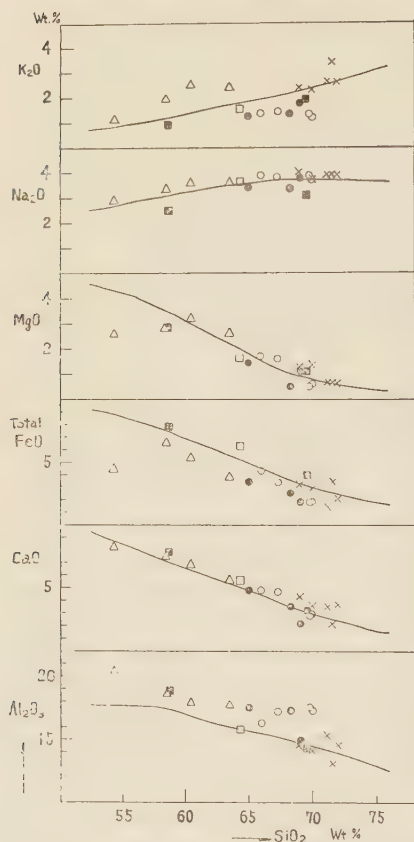
最後に $\text{MgO}-(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 成分図に plot すると第9図のごとく何れも久野久²³⁾によつて設定された紫蘇輝石岩系の範囲内に含まれ, 混成作用の行われた岩系に属することを示している。勝井義雄²⁴⁾も鬼首熔結凝灰岩の研究において熔結凝灰岩が紫蘇輝石岩系であることを述べているが, 筆者等は熔結凝灰岩をつくつた軽石流, 火山灰流の噴出, 更に広義の熱雲式火山活動の一因は本源岩漿が混成作用を行つた結果, 揮発成分を増したことによるものと考えている。

5. 要 約

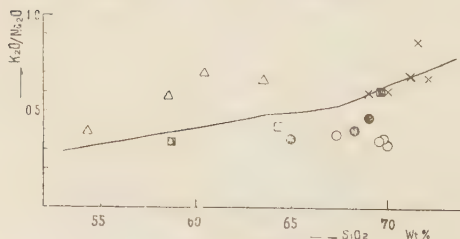
今まで述べたことを要約すると大体次のごとくである。

1. 北海道の熔結凝灰岩中, 喜茂別, 洞爺, 十勝, 大雪および支笏のものを16個新たに分析し, 第1報に報告した登別, 支笏のものと共に化学的に検討した。 SiO_2 含有量は54.31%より72.12%に亘り, 鉍物組成, 化学組成両者より安山岩質, 石英安山岩質, 流紋岩質のものがあることを示している。

第1図 酸化物変化図



○ 喜茂別熔結凝灰岩 ● 洞爺熔結凝灰岩
 × 十勝熔結凝灰岩 △ 大雪熔結凝灰岩
 □ 登別熔結凝灰岩 ▲ 支笏熔結凝灰岩
 実線は本邦火山岩の平均値(種子田, 1952)

第2図 K₂O/Na₂O 値変化図

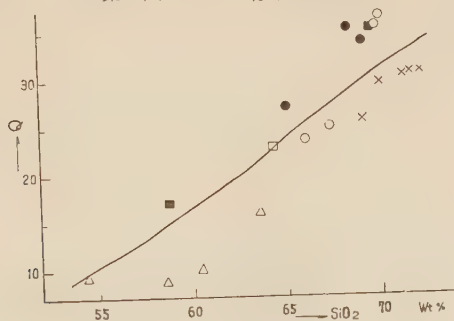
符号は第1図に同じ

2. これらを MgO-(FeO+Fe₂O₃)-(Na₂+K₂O) 成分図に投影した結果、凡そ紫蘇輝石岩系に含まれ、これらの熔結凝灰岩が混成作用を受けた岩漿に由来したものであることが知られた。

3. 本邦の火山岩平均値に比して、千島火山帯の内側にある十勝、大雪の熔結凝灰岩はアルカリ特に K₂O に富み、これに反し、東北日本弧の外側火山帯たる 那須火山帯に属する喜茂別、洞爺、支笏、登別の熔結凝灰岩はアルカリに乏しく、夫々の地域の熔岩に示される特性と全く同様な特徴を示した。このことは洪積世、冲積世を通じて、同一地域において、夫々同種本源岩漿による火山活動がづいていたことを示す。

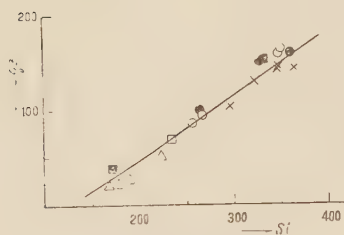
4. 十勝、大雪の熔結凝灰岩がノルム値において Q に乏しく、Or, Wo の高いこと、ニグリ値において qz が低く、alk/al-alk が高く、k-mg 関係において K に富むことなども、他の熔結凝灰岩とは著しく異なることで、その地域の熔岩に示される化学的特性とは一致し、稍アルカリに富む本源岩漿に由来していることを示すものである。即ち最近久野久²⁵⁾ によつて提唱された High alumina basalt magma によるものであろう。又その他の熔結凝灰岩は tholeiitic basalt magma に由来するものと考えて差支えないものであろう。

第3図 ノルム Q 値変化図



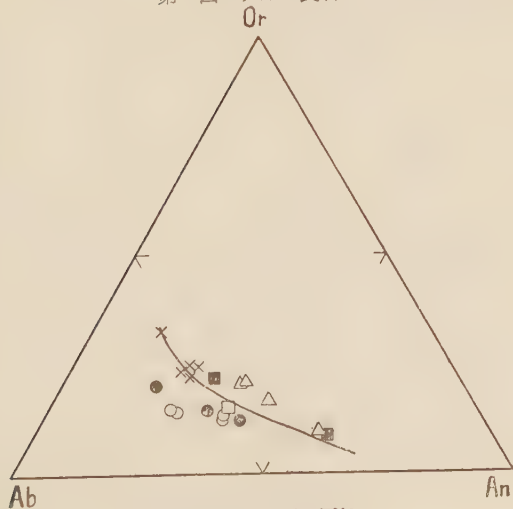
符号は第1図に同じ

第4図 ニグリ qz 値変化図



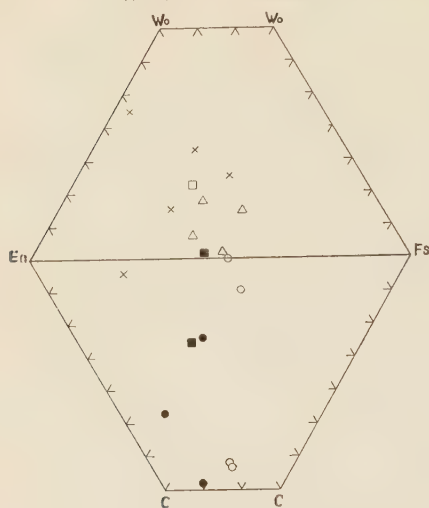
符号は第1図に同じ

第5図 ノルム長石

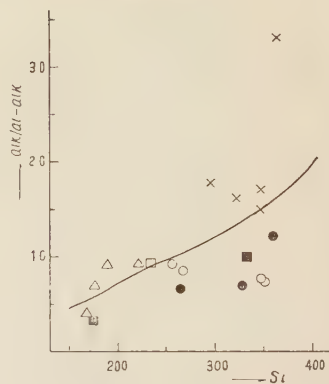


符号は第1図に同じ

第6図 ノルム輝石



符号は第1図に同じ

第7図 ニグリ $alk/al-alk$ 値変化図

符号は第1図に同じ

第8図 ニグリ $k-mg$ 変化図

符号は第1図に同じ

第9図 $MgO-(FeO+Fe_2O_3)-(Na_2O+K_2O)$ 成分図 符号は第1図に同じ

引 用 文 献

- 1) 佐藤文男, 香川義郎, 北海道の熔結凝灰岩の岩石化学的研究, 第1報, 登別および支笏熔結凝灰岩, 北地要, **31**, 1~9, 1956.
- 2) 石川俊夫, 北海道の火山, 室蘭工大地学研究, **2**, 120~124, 1951.
- 3) 斎藤昌之, 小山内熙, 西南北海道東部地域の地質, 第1報, 登別泥流についての2, 3の問題, 北地要, **20**, 1~6, 1952.
- 4) Ishikawa, T. and Minato, M., Age of the welded tuffs in northern Japan. INQUA IV Congress (Rome-Pise, 1953), 1-8, 1955.
- 5) 土居繁雄, 小内山熙, 北海道の熔結凝灰岩について, 地球科学, **23**, 1955.
- 6) 土居繁雄, 小内山熙, いわゆる支笏泥熔岩について, 地質, **62**, 1~7, 1956.
- 7) 斎藤昌之, 藤原哲夫, 洞爺カルデラの熔結凝灰岩, 岩鉱, **40**, 185~191, 1956.
- 8) 藤原哲夫, 喜茂別附近に発達する泥熔岩の新事実について, 北地要, **27**, 35~36, 1956.
- 9) 鈴木淑夫, 北川芳男, 十勝岳周縁に分布する熔結凝灰岩について, 北地要, **32**, 12~21, 1956.
- 10) Ishikawa, T., Minato, M., Kuno, H., Matsumoto, T. and Yagi, K., Welded tuffs and deposits of pumice flow and nuée ardentes in Japan, XX Congreso Geologico International (Mexico) Sec. **1**, 137~150, 1957.
- 11) 鈴木淑夫, 北海道における熔結凝灰岩体について, 北地要, **35**, 24~32, 1957.
- 12) 勝井義雄, 阿寒, 屈斜路火山群, 地球科学, **39**, 19~29, 1958.
- 13) 勝井義雄, 土居繁雄, 北川芳男, 石井次郎, 札幌, 苫小牧地帯の第四紀火山碎屑物, 北海道第四紀団研準備会, 1958.
- 14) 勝井義雄, 支笏降下軽石堆積物について, 火山, **4**, 33~48, 1959.
- 15) 湊 正雄, 長谷川美行, 熱帯熔結凝灰岩について, 地質, **65**, 66~70, 1959.
- 16) 湊 正雄, 石井次郎, 熊野純男, 支笏熔結凝灰岩について, 地質, **65**, 209~221, 1959.
- 17) 勝井義雄, 村瀬 勉, 支笏火山の活動にかんする2, 3の考察, 地質, **66**, 631~638, 1960.
- 18) 高橋俊正, 大雪—十勝火山列南西部の地質および岩石, **1**, 北地要, **39**, 7~18, 1960.
- 19) Taneda, S., New average chemical compositions of Japanese effusive rocks. 1952.
- 20) 種子田定勝, 本邦の火山について—噴出物の化学成分その他に関する2, 3の問題, 九大理研究報告, **3**, 1951.
- 21) 勝井義雄, 北海道の第四紀火山噴出物の化学成分, 北地要, **38**, 27~46, 1959.
- 22) Ishikawa, T. and Katsui, Y., Some considerations on the relations between chemical composition and geographical position of volcanic zones in Japan. 北大紀要, (IV) X, 163~182, 1959.
- 23) 久野 久, 火山および火山岩, 岩波全書, 1954.
- 24) 勝井義雄, 鬼首カルデラの周囲の熔結凝灰岩の岩石学的所見, 岩鉱, **40**, 190~194, 1955.
- 25) Kuno, H., High-alumina basalt, Jour. Petr., **1**, 121~140, 1960.

バーネス鉱の加熱変化について*

Thermal study on some birnessites

岡田 広吉 (Kōkichi Okada)**

Abstract : Differential thermal analysis and X-ray diffraction have been applied to 6 birnessites from different localities in northeastern Japan. These thermal curves are characterized by a single flat endothermic peak at 600~750°C, due to the recrystallization of birnessite to hausmannite, but in some case this peak is absent. By heating, birnessite first inverts to cryptomelane then to amorphous state and lastly to hausmannite, but in some specimens no cryptomelane is formed.

1. 緒 言

バーネス鉱は、人工の δ - MnO_2 および Manganous manganite (以下 Mn-manganite) に等しい結晶構造を有する天然産鉱物に対して、1956年 Jones・Milne¹⁾ が産地の Birness 島に因んで命名した鉱物である。人工の δ - MnO_2 は 1943年、松野四郎²⁾ が実験的に始めて合成して以来、McMurdie³⁾, McMurdie・Golovato⁴⁾, Delano⁵⁾ 等の報告があり、また Mn-manganite は Feitknecht・Marti⁶⁾, Cole・Wadsley・Walkley⁷⁾, Butler・Thirsk⁸⁾ 等による報告があつて生成条件も明らかにされている。他方、バーネス鉱の今日迄に報告された産地は Birness¹⁾ 島の外に、立木鉱山⁹⁾、駒ヶ岳鉱山¹⁰⁾、筆者等の報告した東北地方の数鉱山¹¹⁾ および Cummington, Mass., Stirling Hill, N. J.¹²⁾ の諸鉱山を数えるに過ぎず、他の二酸化マンガン鉱物の産出に比べると甚だしい。これは、バーネス鉱が黒色で塊状、土状あるいは泥状を呈して肉眼的に他の二酸化マンガン鉱と区別できず、さらに結晶度が極めて低い上に、やゝ多量の不純物を混入していることが多い等の理由で、これまで鉱物、鉱床研究者に見過されていたゝめであろうと推察される。事実、 δ - MnO_2 , Mn-manganite の生成条件ならびに筆者等が見出したバーネス鉱の生成の場を観察してみると、天然におけるバーネス鉱の生成環境は他の二酸化マンガン鉱物と同様に特殊な場合であるとは考えられず、上述した推定の妥当性が首肯される。

現在までに発表されたバーネス鉱、 δ - MnO_2 , Mn-manganite の X線廻折線を一括してみると、この3者*** は何れも 7.0 Å, 3.6 Å, 2.4 Å, 1.4 Å 附近に2~4本の拡散した廻折線を有するのが特徴で、Jones・Milne¹⁾ が指摘したように3者の結晶構造が同一

* 選鉱製錬研究所報告 第352号。本報文は日本鉱物学会昭和35年度会において講演した 南部松夫・岡田広吉・谷田勝俊：東北地方の2, 3の δ - MnO_2 について (1960年6月)の一部である。

** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 以下原報文の名称に従い記述の混乱をさけている。

であることは明白である。しかし、この3者の D. T. A. 曲線、加熱変化については2, 3の研究による報告があるが、結論は研究者毎に異り統一された見解がないようである。

東北地方産バーネス鉱の鉱物学的ならびに鉱床学的研究の概要は既に発表した¹¹⁾。本報文はその一部に当り、かつ上述の事情に鑑みバーネス鉱の D. T. A. 曲線と加熱変化の詳細について報告するものである。

なお、実験方法は前報と同様であるので省略する。

2. 実 験 試 料

筆者等が東北地方で見出したバーネス鉱の産地は枚挙に遑がないが、本実験では次の基準で3試料を選定し、先づバーネス鉱の D. T. A. 曲線および加熱変化の基礎的検討を行った。すなわち、試料は肉眼的に不純物の混入が認められず、実験試料として充分量が得られ、かつ産状の異なるものである。

A. 岩手県豊口鉱山産バーネス鉱 豊口鉱山¹³⁾は北部北上山地に位置し、鉱床は古生代の黒色縞状チャートを母岩とする層状マンガン鉱床で、鉱床上部は各種の二酸化マンガン鉱からなっている。本鉱床と鉱石鉱物については南部松夫・谷田勝俊¹⁴⁾によつて詳細なる研究が行なわれ、既に本誌上に発表された。実験試料のバーネス鉱は菱マンガン鉱中の晶洞に泥状をなして産したもので、両氏によるD帯のバーネス鉱である。採取当時の試料は黒色で水分に富み、極めて軟弱な粉状ないし泥状を呈していたが、室内に放置して乾燥させると粗鬆、多孔質となり、細い縞状、魚卵状等の構造が出現し、生成当時の状態を再現する。本鉱の化学分析結果から導いた化学式¹⁴⁾は、Jones・Milne¹⁾がバーネス鉱に与えた化学式に比較的良く一致している。

B. 青森県南股鉱山産バーネス鉱 本鉱山¹⁵⁾は青森県西津軽郡深浦町にあつて、鉱床は新第三紀層の凝灰岩中に賦存する層状マンガン鉱床である。バーネス鉱は本鉱床の露頭附近から産し、塊状、粗鬆で黒色を呈し、本鉱床産の他のマンガン鉱物に比べて見掛けの比重が極めて小さいのが特徴である。本鉱は指頭で容易に粉化でき、粉末の色は塊状の場合と異ならない。また、化学分析結果では不純物に由来する数%の SiO_2 、 Al_2O_3 等を含育しているが、不純物を除外して化学式を導くと Jones・Milne¹¹⁾がバーネス鉱に与えた化学式に近い結果¹¹⁾が得られた。

なお、本試料の化学分析結果の詳細は別報の予定であるので、本文では省略する。

C. 山形県大泉鉱山産バーネス鉱 大泉鉱山¹⁶⁾は山形県東田川郡割田村に位置し、鉱床は新第三紀層の堆積岩類を母岩とする数条の浅熱水性裂隙充填銅・鉛・亜鉛・マンガン鉱床からなっている。バーネス鉱は西俣川の通洞坑地並から産した。西俣川では坑道に面する菱マンガン鉱々脈中の裂目から豊富な地下水が落下し、バーネス鉱はこの地下水によつて坑道壁、側溝等に黒色、泥状の沈殿物として生成している。本鉱山産バーネス鉱も乾燥すると豊口鉱山産バーネス鉱に類似の外観となる。

以上の3試料の肉眼的特徴は、黒色、塊状あるいは泥状をなし、乾燥すると粗鬆、軟弱で見掛けの比重が他の二酸化マンガン鉱に比べて遙に小さいこと等が挙げられる。これらの試料は脱水後に他鉱物へ移行する恐れが多分があるので、試料は採取後直ちに目的に応じて調整し、それぞれの実験を短期間に行つた。

3. X 線 廻 折 線

前記3試料と比較のために Birness 島産パーネス鉱¹⁾のX線廻折線を第1表に掲げた。本表から明らかなように、供試3試料のX線廻折線は何れも Birness 島産パーネス鉱に良く一致し、パーネス鉱を特徴づける拡散した数の少い廻折線の性質が具備されている。

なお、豊口試料の 4.99 Å, 3.15 Å はクリプトメレーン鉱、南股試料の 9.63 Å, 2.17 Å は轟石、大泉試料の 3.38 Å は石英の廻折線であつて、各々が極く少量含まれていることを示す。

第1表 パーネス鉱のX線廻折線

Birness		豊 口		南 股		大 泉	
d	I	d	I	d	I	d	I
7.29	s	7.23	s	9.63	w	7.23	s
		4.99	w	7.00		4.02	v w
3.60	w					3.38	w
		3.15	m				
2.44	m	2.42	m	2.41	w	2.46	w
				2.17	m		
				1.54	w		
1.412	m	1.42	m	1.42	m	1.42	w

(廻折線は全部拡散)

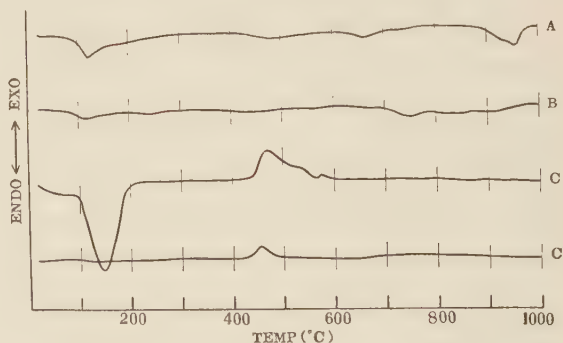
4. D. T. A. 曲 線

3試料のD. T. A. 曲線は第1図 A, B, Cのごとくである。3曲線には何れも附着水の離脱に伴う 100~200°C に亘る吸熱ピークが存在し、このピークを除くと3曲線は見掛上異種鉱物の曲線のように見える。

すなわち、豊口試料は 480°C, 660°C に微弱で緩慢な吸熱ピークと 960°C の比較的明瞭な吸熱ピークが存在

するに対し、南股試料は 750°C に微小な吸熱ピークが唯一つ認められるにすぎない。豊口試料の 480°C, 960°C の吸熱ピークはX線的に探知できなかったγ型ラムズデル鉱¹⁷⁾の存在を示すものであり、従つて豊口試料の 660°C*, 南股試料の 750°C の微弱な吸熱ピークがパーネス鉱の熱反応に起因すると考えられる。両試料のこの傾向に反し、大泉試料は 470°C の発熱ピークと 560°C の吸熱ピークが明瞭である。本試料を透過顕微鏡で

第1図 パーネス鉱の D. T. A. 曲線



A: 豊口鉱山産 B: 南股鉱山産 C: 大泉鉱山産
C': Cを 150°C, 2hr 加熱後等磁力選鉱機で不純物を除去した試料

* このピーク温度はパイロルース鉱のピーク温度に類似するが、後述の実験によつてパーネス鉱に起因することが明らかにされた。

観察すると少量の黄鉄鉱が混入しており、またX線的に石英の存在が認められるので、発熱ピークは黄鉄鉱の酸化熱、吸熱ピークは石英の $\alpha \cdot \beta$ 転移に原因していることは明らかである。第1図 C' は同試料を恒温乾燥器で 150°C , 2hr. 乾燥した後、等磁力差磁機で出きるだけ不純物を除去した精選試料について得られた曲線である。この試料のX線粉末写真は処理前と全く同一であつたが、D. T. A. では附着水、石英によるピークは消滅し、黄鉄鉱の発熱ピークは弱いながらもなお認められる。黄鉄鉱による発熱ピークを除くと、本試料にはピークを認めることができない。

かように3試料の D. T. A. 曲線の相異は、混入不純物による影響が最も大きく、不純物のピークを除くと3曲線には普通の二酸化マンガン鉱の D. T. A. 曲線¹⁸⁾ を特徴づける顕著な吸熱ピークがなく、わずかに $660 \sim 750^{\circ}\text{C}$ に緩慢で微弱な吸熱ピークが出現するか、あるいは全くピークを認めることができない。本実験結果に示されたバーネス鉱の D. T. A. 曲線における特異性は、バーネス鉱を他の二酸化マンガン鉱と区別する上に主要な性質の1つであると考えられる。

人工の $\delta\text{-MnO}_2$ および Mn-manganite の D. T. A. 曲線は、前者が Mc Murdie・Golovato⁴⁾、後者が大塚淳¹⁹⁾ によつて発表されている。この2曲線は 200°C までに附着水の離脱に伴う顕著な吸熱ピークを有し、 $\delta\text{-MnO}_2$ は $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ に亘る発熱ピークと 900°C の吸熱ピーク、Mn-manganite は 900°C に吸熱ピークが存在し、 $\delta\text{-MnO}_2$ の発熱ピークを除くと両曲線のピーク温度、形は相似である。バーネス鉱は立木鉱山産⁹⁾、駒ヶ岳鉱山産¹⁰⁾ の2曲線が報告されているが、前者の試料には不純物の混入が多いので、D. T. A. 曲線からバーネス鉱の特徴を把握することは困難であり、後者の曲線にはピークが認められない。

本実験で得られた3曲線を上述の曲線と比較すると、3試料の曲線は駒ヶ岳鉱山産バーネス鉱と比較的良好な調和を示し、 $\delta\text{-MnO}_2$ および Mn-manganite とは明らかに異なる。前述のように、バーネス鉱、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、Mn-manganite の結晶構造はX線的に3者が同一であろうと考えられている¹⁾ ので、D. T. A. においてバーネス鉱と人工鉱物の熱的挙動が相異なる理由は判然としない。しかし、Mn-manganite を加熱すると容易にクリプトメレーン鉱へ移行し^{3), 7), 8)}、 $\delta\text{-MnO}_2$ をクリプトメレーン鉱の微結晶と考える者³⁾ もあり、また $\delta\text{-MnO}_2$ 、Mn-manganite の D. T. A. 曲線の吸熱ピークの温度、形がクリプトメレーン鉱²⁰⁾ に類似していること等を合せて考察すると、D. T. A. 試料の $\delta\text{-MnO}_2$ および Mn-manganite はクリプトメレーン鉱に近い性質を具備していたものであらうと推定される。

5. バーネス鉱の加熱変化

第2表に本実験試料の加熱変化と、McMurdie・Golovato⁴⁾、嶋木俊二・三宅義三²¹⁾ が $\delta\text{-MnO}_2$ を加熱して得られた結果を併記した。

本実験結果を D. T. A. 曲線と対応させて考察すると、加熱変化の解釈は容易である。すなわち、豊口試料は附着水の脱水直後の 200°C で最早クリプトメレーン鉱に移行し、 480°C の吸熱反応を経て少量のピクスビ鉱が生成し、次で 660°C の吸熱反応でクリプトメレーン鉱、 960°C の吸熱反応でピクスビ鉱が、それぞれハウスマン鉱に移行している。前述のように、 480°C 、 960°C の吸熱反応は試料に少量混入していた γ 型ラムスデ

第2表 パーネス鉱の加熱変化

加熱温度 (°C)	豊 口		南 股		大 泉		McMurdie & Golovato		蛭木・三宅	
	X線	色	X線	色	X線	色	X	線	X	線
室 温	D	黒色	D	黒色	D	黒色	δ	δ	δ	δ
200	C	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	δ	—	—
400	—	—	—	—	—	—	δ	—	C	B
500	C+B	—	—	—	?	—	—	—	—	—
600	—	—	—	—	H(d)	褐黒色	C	—	C+B	—
700	H+B	—	—	—	H	黒褐色	C+B	B	—	—
800	—	褐黒色	H	褐黒色	—	褐色	B	—	C+B	—
900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B
1000	H	褐色	—	褐色	—	—	H	—	—	—
1100	—	—	—	—	—	—	—	H	—	—
加熱条件	10°C/min.						所定温度に 15min.		所定温度に 2hr.	

D : パーネス鉱, δ : δ-MnO₂, C : クリプトメレーン鉱, B : ビクスビ鉱

H : ハウスマン鉱, d : 不明瞭

ル鉱の熱反応に起因していることが明らかであるので、パーネス鉱は 200°C でクリプトメレーン鉱へ、次で 660°C の吸熱反応でクリプトメレーン鉱からハウスマン鉱へ移行したと云える。南股試料は 750°C の微弱な吸熱反応でハウスマン鉱へ移行している。大泉試料は 500°C でX線的に殆ど不明瞭となり、600°C から D. T. A. 曲線には何んらのピークを示さないでハウスマン鉱を生成する。

以上の結果から、パーネス鉱の D. T. A. 曲線は試料毎にやゝ異なるのみならず、加熱による相の移行過程、移行温度も試料毎に異なることが明らかである。すなわち、豊口試料はパーネス鉱からクリプトメレーン鉱を経てハウスマン鉱の移行過程を辿り、クリプトメレーン鉱からハウスマン鉱への移行温度は天然産クリプトメレーン鉱²⁰⁾より遙に低温であり、かつ吸熱ピークも甚だ小さい。南股、大泉両試料はクリプトメレーン鉱を生ずることなく直接パーネス鉱からハウスマン鉱へと移行するが、両試料のハウスマン鉱への移行温度には約 200°C の温度差が認められ、またこの移行過程で南股試料は吸熱ピークを有するのに対し、大泉試料にはピークを認めることができない。実験試料の産状は各々異なるが、X線的には3者は同一であつて、豊口、南股両試料の化学組成は Jones・Milne¹⁾ がパーネス鉱に与えた化学式に近い。かゝる試料の条件から3試料が加熱変化を異にする原因として、試料に各々の生成環境、化学組成、結晶度等の要因による微妙な影響が反映された結果と推察される。特に、豊口試料¹⁴⁾は生成環境、共生関係およびX線的に少量のクリプトメレーン鉱を含有していることが認められること等から、このパーネス鉱はクリプトメレーン鉱に移行し易い状態にあつたと思われる。

筆者の実験結果と同様に、δ-MnO₂, Mn-manganite, パーネス鉱の加熱変化も研究者毎に異なる結論が得られている。すなわち、δ-MnO₂は 360°C 以上の加熱で酸化による不規則性を増す場合²⁾、350°C でパイロルース鉱へ移行する場合²²⁾、および第2表に示した McMurdie・Golovato⁴⁾や蛭木俊二・三宅義三²¹⁾の実験結果のような場合などである。Mn-manganiteは 400°C 以上の加熱でクリプトメレーン鉱へ移行することは多

数の研究者^{3), 7), 8)}に認められ、またバーネス鉱は 300°C の加熱で著しく不規則性を増すと報告¹⁾されている。以上のごとき多数の研究者の結論と筆者の実験結果の類似点は、豊口試料と Mn-manganite の移行過程、大泉試料と δ -MnO₂、バーネス鉱の不規則性の増加のみであつて、その他の移行過程、温度は全く異なる。しかしながら、例えばクリプトメレーン鉱は実験条件、特に加熱速度、加熱時間の長短のみによつて加熱による相の移行過程を異にする場合があることが明らかであるので²⁰⁾、試料の生成条件と実験条件の異なる実験結果を直接比較することは、D. T. A. の場合におけると同様に困難である。たゞし、バーネス鉱は上述のように 2 通りの加熱変化過程を有し、またバーネス鉱からハウスマン鉱へ移行する場合には試料と加熱条件の如何によつては、バーネス鉱が著しく不規則性を増して非晶質状態を呈した後にハウスマン鉱へ移行することもある。人工試料の加熱変化の相異は試料の生成条件と加熱条件の影響が殊に著しいと考えられる。

上述の実験と同時に、加熱産物の色と X 線廻折線の関係についても注意を払つた。第 2 表に結果を併記したが、この関係は大泉試料に顕著に示された。すなわち、同試料は 400°C まで黒色でバーネス鉱の X 線廻折線には変化がなく、500°C では黒色であるが X 線廻折線は非晶質状態となり、600°C から出現したハウスマン鉱は加熱温度の上昇に伴つて X 線廻折線の数を増すと共に相対強度を強め、加熱産物の色は黒色が次第に減退してハウスマン鉱に特有の褐色が帯つてくる。豊口、南沢試料もハウスマン鉱への移行温度はそれぞれ異なるが、加熱温度の上昇に伴う X 線廻折線と加熱産物の色との関係は大泉試料における場合と同様である。

このような現象から、バーネス鉱の加熱変化は例えばパイロルース鉱や水マンガン鉱等¹⁸⁾のように、ある温度で脱酸素反応あるいは脱水を行うと同時にその温度で安定な鉱物に移行するものではなくて、一旦非晶質状態となつてから加熱温度の上昇と加熱時間の長短に比例してハウスマン鉱の生成量を増加することを示す。非晶質物質の形成は、松野四郎²⁾は酸化による不規則性の増加、Jones・Milne¹⁾は同様に加熱によるバーネス鉱の不規則性の増加と説明している。非晶質鉱物の加熱による結晶化過程の研究は南部松夫・伊藤達三²³⁾による非晶質含水酸化第二鉄(非晶質褐鉄鉱)についての詳細なる報告がある。両氏の実験結果によると、非晶質含水酸化第二鉄は加熱によつて非晶質酸化第二鉄→結晶質酸化第二鉄の結晶化過程を経、結晶質酸化第二鉄の生成量と結晶度は加熱温度の高低と加熱時間の長短で規定される。筆者の実験ではハウスマン鉱の生成量を問題とし、結晶度にふれなかつたが、加熱産物の色と X 線廻折線の関係から結晶度も加熱温度と加熱時間に支配されると考えられる。

以上の実験結果と考察から、バーネス鉱の加熱変化は試料毎に移行温度を異にするが、移行過程の中間に非晶質状態を呈し、以後加熱温度の上昇によつてハウスマン鉱の生成量を増加することが明らかにされた。

バーネス鉱の加熱変化は試料毎にやゝ異なる。この理由は先に挙げたように生成環境、条件によるバーネス鉱の不規則性に帰結するものであろう。

6. 東北地方産の 2, 3 のバーネス鉱

バーネス鉱は塊状ないし泥状を呈し、X 線廻折線は拡散した教本の廻折線を有するのみ

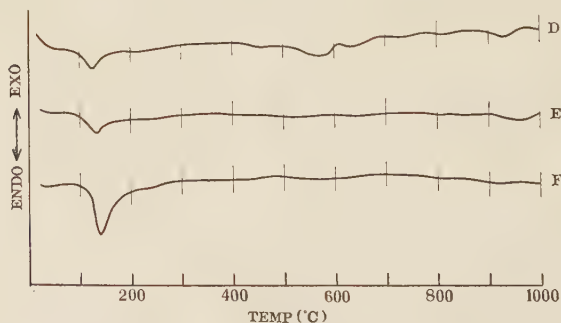
で結晶度が極めて低く、かつ D. T. A. 曲線はパイロルース鉱, γ 型ラムスデル鉱等のように特徴的な吸熱ピークがない。従って、かような鉱物の常として従来非晶質二酸化マンガニ鉱, マンガン土あるいは非晶質含水酸化マンガニ鉱と見做されていた鉱物中には、しばしばバーネス鉱が包含されていたと推定される。よつて、このような外観を呈するバーネス鉱の例として、岩手県妻ノ神鉱山産, 秋田県花岡鉱山産, 福島県熱塩加納村産の試料について簡単に報告する。3試料のX線廻折線を第3表, D. T. A. 曲線を第2図に掲げた。

第3表 バーネス鉱のX線粉末廻折線

Birness		妻ノ神		花岡		熱塩加納	
d	r	d	r	d	I	d	r
7.29	s	7.14	w	7.34	w	7.4	m
		*3.99	w	**4.84	w	4.11	w
3.60	w			3.40	m		
				2.95	w		
				2.75	w		
2.44	m	2.41	m	2.43	w	2.46	m
		*2.11	m	**2.16	w		
				**1.82	w		
		*1.62	m				
				**1.54	w		
1.412	m	1.41	m	1.42	m	1.42	w

* γ 型ラムスデル鉱。 ** クリプトメレーン鉱。
(廻折線は全て拡散)

第2図 バーネス鉱の D. T. A. 曲線



D: 妻ノ神鉱山産 E: 花岡鉱山産 F: 熱塩加納村産

A. 岩手県妻ノ神鉱山産バーネス鉱¹³⁾ 本鉱は炭マンの表面を被覆していた黒色、塊状鉱で、比較的堅硬である。X線廻折線はバーネス鉱の外に γ 型ラムスデル鉱を混入していることを示し、D. T. A. 曲線でも 580°C, 930°C に γ 型ラムスデル鉱の吸熱ピークが認められ、バーネス鉱の存在は 630°C 小く緩慢な吸熱ピークで示されている。バーネス鉱のピーク温度はパイロルース鉱のそれに類似しているが、800°C でハウスマン鉱を生成していること、X線廻折線からバーネス鉱と同定できた。

B. 秋田県花岡鉱山産バーネス鉱 試料は黒色、塊状、堅硬なマンガニ鉱石(主に水マンガニ鉱からなる)¹⁵⁾の外殻を囲繞している帯褐黒色、粉状鉱である。X線廻折線はバーネス鉱とクリプトメレーン鉱の混合であつて、D. T. A. 曲線は 960°C 附近にクリプトメレーン鉱に由来する吸熱ピークを示すにすぎない。

C. 福島県熱塩加納村産バーネス鉱 旧会津赤沢鉱山²⁴⁾ 附近の溪流に露出していた帯褐黒色、土状鉱石で、X線廻折線、D. T. A. 曲線ともに大泉鉱山産バーネス鉱に類似している。なお、本試料の化学分析結果によると多量の褐鉄鉱を含有していたが、褐鉄鉱はX線廻折線と D. T. A. では検知されない。

7. 総 括

バーネス鉱の D. T. A. 曲線、加熱変化の基礎資料を得る為に、豊口鉱山、南段鉱山、大泉鉱山産バーネス鉱を用いてX線の並びに熱的方法を併用して検討し、次の結果を得た。

(1) 3試料のX線廻折線は拡散した少数の廻折線のみが認められ、Birness 島産バーネス鉱のそれに良く一致する。なお、バーネス鉱は γ 型ラムズデル鉱、クリプトメレーン鉱等と密接に共生していることが多い。

(2) D. T. A. 曲線はパイロルース鉱、水マンガン鉱等のような D. T. A. に特徴的なピークがなく、660~750°C に極めて微小な吸熱ピークが存在するか、あるいはピークを認めることができない。

(3) バーネス鉱を加熱すると 600~800°C でハウスマン鉱へ移行する。バーネス鉱からハウスマン鉱への移行の際に、中間過程としてクリプトメレーン鉱を生成する場合と直接ハウスマン鉱に移行する場合があるが、何れにおいてもハウスマン鉱に移行する直前にバーネス鉱は一旦非晶質状態となり、次で加熱温度の上昇と加熱時間の延長によつてハウスマン鉱の生成量を増加する。

(4) 実験結果にみられるバーネス鉱の特徴は、化学組成、D. T. A. 曲線、加熱変化が試料毎にやゝ変化することである。この変化はバーネス鉱の不規則性が試料毎に著しいことに起因するものであろう。

(5) 上述の基礎実験に用いた試料の外に、東北地方産の3試料のバーネス鉱を簡単に記載した。これらの本実験試料の産状を考察すると、バーネス鉱は稀産の鉱物でなく、比較的普通にマンガン鉱床から産出する鉱物の1つであることは明らかである。

本研究を發表するに当り、終始御指導を頂いた東北大学理学部竹内常彦教授、同選鉱製錬研究所南部松夫助教授に衷心より感謝の意を表する。なお、本実験試料の大半は南部松夫助教授の標本中から使用させて頂き、また試料の採取に際して大泉鉱山岩淵清行技師から多大の御援助を受けた。ここに明記して両氏に感謝する。

追 記 岡田広吉、轟石の加熱変化について、本誌 45 巻 2 号, 49. 脚註* に次を追加する。「本報文は日本岩石鉱物鉱床学会・日本鉱物学会・日本鉱山地質学会合同学術講演会(京都)において講演した南部松夫・岡田広吉・谷田勝俊、東北地方の2・3の轟石について(1960年10月)の一部である。」

引 用 文 献

- 1) Jones, L. H. P. and Milne, A. A., Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland, Mineral. Mag., **31**, 283~288, 1956.

- 2) 松野四郎, 二酸化マンガンの製法とその構造, 電気化学, **11**, 315~320, 1943.
- 3) McMurdie, H. F., Microscopic and diffraction studies on dry cell and their raw materials., Trans. Electrochem. Soc., **86**, 313~326, 1944.
- 4) McMurdie, H. F. and Golovato, E., Study of the modification of manganese dioxide., J. Res. Nat. Bur. Stand., **41**, 589~600, 1948.
- 5) Delano, P. H., Classification of manganese oxides., Ind. Eng. Chem., **42**, 523~527, 1950.
- 6) Feitknecht, W. und Marti, W., Über die oxydation von Mangan (II) —hydroxyd mit molekularem sauerstoff., Helv. Chimica Acta, **28**, 129~148, 1945.
- 7) Cole, W. F., Wadsley, A. D. and Walkley, A., An X-ray diffraction study of manganese dioxide, Trans. Electrochem. Soc., **92**, 133~158, 1947.
- 8) Butler, G. and Thirsk, H. R., Structural properities of some synthetically prepared manganese dioxides, J. Electrochem. Soc., **100**, 297~301, 1953.
- 9) 鶴鍾保郎, 西村新一, 前田 喬, 二酸化マンガン鋳の鋳物学的研究 (第1報), 鋳物, **2**, 431~446, 1956.
- 10) 針谷 宥, 原田準平, 北海道内二, 三の産地のマンガン土について, 鋳物, **3**, 300~313, 1957.
- 11) 南部松夫, 岡田広吉, 谷田勝俊, 東北地方 2, 3 の δ - MnO_2 について, 日本鋳物学会総会で講演, 1960 年 5 月.
- 12) Frondel, C., Marvin, U. B. and Ito, J., New data on Birnessite and Hollandite, Am. Mineral., **45**, 871~875, 1960.
- 13) 南部松夫, 北上山地の 2, 3 のマンガン鋳床の鋳石について, 岩手県, **29**~31, 22~25, 1959.
- 14) 南部松夫, 谷田勝俊, 岩手県豊田鋳山における二酸化マンガン鋳の産科関係について, 岩鋳, **45**, 39~48, 1961.
- 15) 南部松夫, 岡田広吉, 桜井欽一, 水マンガン鋳の仮晶を有する 2, 3 のパイロロース鋳について, 東北大選研彙, **15**, 77~86, 1959.
- 16) 服部富雄, 山形県大泉鋳山銅・鉛・亜鉛鋳床調査報告, 地調月報, **2**, 326~333, 1951.
- 17) 岡田広吉, γ 型ラムスデル鋳の加熱変化について, 岩鋳, **43**, 229~238, 1959.
- 18) Kulp, J. L. and Perfetti, J. N., Thermal study of some manganese oxide minerals, Mineral. Mag., **29**, 239~251, 1950.
- 19) 大塚 淳, 湿式法における γ - MnO_2 の生成, (第1報), 電気化学, **25**, 486~488 1957.
- 20) 岡田広吉, クリプトメレーン鋳の加熱変化について, 岩鋳, **44**, 23~33, 1960.
- 21) 庵木俊二, 三宅義三, 乾電池用二酸化マンガンの研究, (第1報), 人造二酸化マンガンの加熱変化について, 電気化学, **22**, 574~577, 1954.
- 22) Klingsberg, C. and Roy, R., Stability and interconvertibility of phases in the system Mn-O-OH, Am. Mineral., **44**, 819~838, 1959.
- 23) 南部松夫, 伊藤建三, α 型褐鉄鋳の加熱による赤鉄鋳化について, 東北大選研彙, **16**, 1~8, 1960.
- 24) 南部松夫, 岡田広吉, 福島県耶麻郡熱塩加納村北部の金属鋳床, 福島県地下資源調査報告, (会津・中通り編), 福島県, 19~36, 1957.

福島県石川町塩沢後田ペグマタイト産の褐簾石、フェルグソン石及びモナズ石の化学成分

Chemical compositions of allanite, fergusonite and monazite
from the Ushiroda pegmatite, Ishikawa town,
Fukushima Prefecture

長谷川 修 三 (Shuzo Hasegawa)*

1. 緒 言

このペグマタイトは水郡線野木沢駅東方約 1km, 塩沢部落北方の丘陵にあり, 数年前石川町中野の野木博氏によつて移されたもので, 黒雲母角閃石花崗閃緑岩中に岩脈状に侵入し, 厚さ 5 m, 走向は略東西, 北方に 70~80° 傾斜している。斜坑及び堅坑によつて延長石を採掘したが, 現在は伏坑となり坑道は埋没している。研究試料の一部は採掘当時 (昭和 32 年) 野木氏から提供を受けた新鮮なものであるが, 現在でも廃石中から褐簾石, フェルグソン石の集合塊や, 電気石, 白雲母に伴うモナズ石, 鉄雲母に伴うゼノタイム等が採集できる。

2. 褐 簾 石

径 2~3mm, 長さ 10cm に達する長柱状結晶で, 伸長方向は b 軸, 測角の結果 $a(100)$, $c(001)$, $s(203)$, $l(201)$, $f(301)$ 等の諸面が認められたが, 端面はみられない。

これ等の結晶が略平行あるいは放射状に配列し石英, 斜長石, 微斜長石パーサイト, 柎榴石及びフェルグソン石等と密接に共生している。この集合塊の研磨片の autoradiograph を第 2 図に示した。放射能の強い粒状の部分 (F) はフェルグソン石* であり, 弱い部分 (A) が褐簾石の柱状結晶である。第 3 図 (I) は褐簾石を伸長方向に垂直, 又 (II) は平行に切断した薄片の顕微鏡写真である。顕微鏡下では新鮮で帯緑黄色~緑褐色の多色性を示す。

浸液法で測定した屈折率は $\alpha' = 1.752$, $\gamma' = 1.773$, $\gamma' - \alpha' = 0.021$ で, 光軸面は (010), $c \wedge X = 20^\circ$, $b = Y$, 経緯鏡台で測定した光軸角は $2V = (-) 66^\circ$ であった。

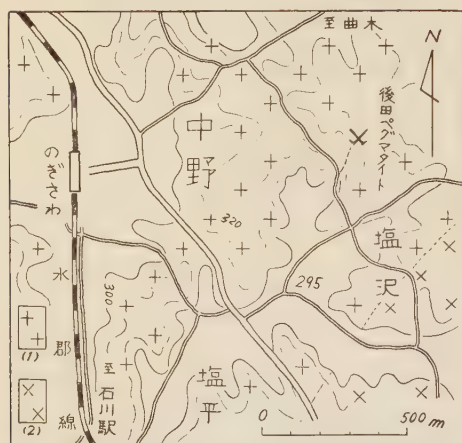
新鮮な部分を選別して化学分析に供し, その結果を第 1 表に示した。

褐簾石は緑簾石 $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{III}, \text{Al})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ の Ca の一部が Ce で, Fe^{III} あるいは Al の一部が Fe^{II} で置換された $(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Fe}^{II}, \text{Al})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ の基本式をもつものである¹⁾。しかし両者の間には連続固溶体の関係はないようである⁵⁾。 MnO の含量は一般に 0~3% であるが, 5% 以上に達するものもあり, この様な場合 Mn の原子価及び置換位置について二, 三の議論がある^{2), 3), 4), 5)}。

* 東北大学理学部岩鉱教室

** 微粒の閃ウラン鉱が散点状に少量存在する部分もある

第1図 後田ベマグタイトの位置



(1) 雲閃花崗閃緑岩 (2) 斑状黒雲母花崗岩

第1表 褐簾石の化学分析 (長谷川)

Wt%		原子比		O=12.00
CaO	4.90	87	0.52	1.98
MnO	6.52	92	0.55	
ThO ₂	2.04	8		
Ce ₂ O ₃	8.72	53		
[La] ₂ O ₃	11.63	70	0.91	3.00
[Y] ₂ O ₃	2.98	21		
FeO	10.95	152	0.92	
MgO	0.07	2		
Fe ₂ O ₃	3.48	44	0.26	1.82
Al ₂ O ₃	15.44	303		
TiO ₂	0.26	3		
SiO ₂	30.78	513	3.06	
H ₂ O(+)	1.80	200 (OH)	1.19	
H ₂ O(-)	0.26	2019 (O)	12.00	
Total	99.83			
G ^{20°} ₄	3.91 ₀			

様 Mn 含量の著しく高いものである。

尙塩沢、大張両産地の褐簾石は共に MnO 6% 以上を含み、産状、性状が類似しており、且つ密接に共生している 柘榴石の化学成分も共に Mn に富み、前者の端成分は $\text{Alm}_{51.5} \text{Sp}_{44.5} \text{Py}_{1.0} \text{Gr}_{3.0}$ 、後者のそれは $\text{Alm}_{53.5} \text{Sp}_{44.2} \text{Py}_{0.5} \text{Gr}_{1.8}$ で示され、共に他のベマグタイト産柘榴石に較べると Mn 分即ち Sp 分子に富んでいる。

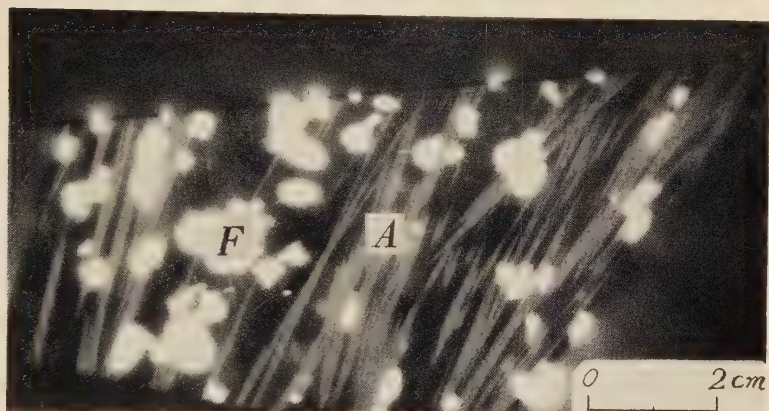
3. フェルグソン石

径 1cm 以下の短柱状結晶として褐簾石、柘榴石と共生して産する。貝殻状断口と漆黒色の強い光沢とで他鉱物との識別は容易である。第2図の autoradiograph に示され

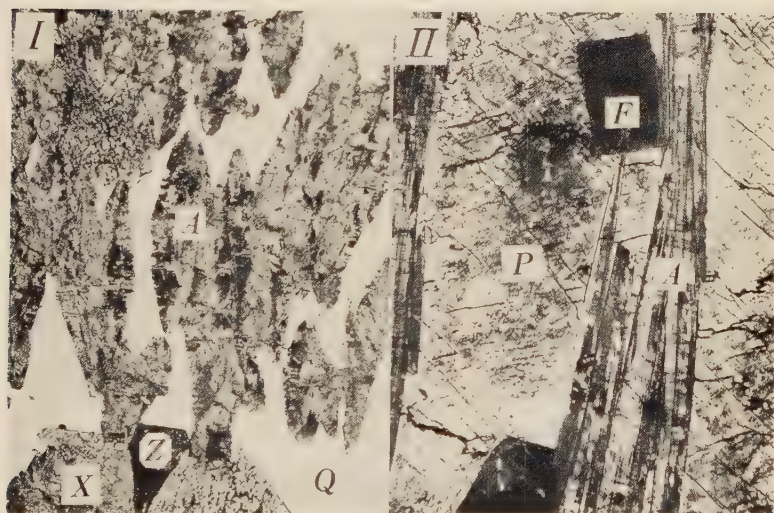
本産地の褐簾石は一般の化学成分に比較すると、MnO に著しくとみ CaO に乏しいが、稀土の量は差がない。このような場合には Mn は2価として Ca の一部を置換して存在するものと考えられる。この考えに従つて原子比を計算し化学式を算出すると $(\text{Ca}_{0.52} \text{Mn}_{0.55} \text{Ce}_{0.91})_{1.98} (\text{Fe}^{II}_{0.92} \text{Fe}^{III}_{0.26} \text{Al}_{1.82})_{3.00} \text{Si}_{3.06} \text{O}_{12.00} (\text{OH})_{1.19}$ となり上述の式によく一致する。

尙このように MnO を多量に含む褐簾石はマンガン褐簾石 (mangan orthit, manganian allanite) と呼ばれているが⁶⁾、一般の褐簾石と較べ肉眼的或いは顕微鏡下では特別の差異は認められない。本邦のベマグタイト産褐簾石は世界各地産のものに比し Mn の含量が高く、特に北上、阿武隈山地産のものには MnO 3% 以上含まれるものが多く見出されている。三田市 (MnO 5.78%)⁷⁾、大張 (6.06%)⁸⁾、細窪 (5.33%)⁹⁾、Ragged Peak (6.74%)⁶⁾、Vishnevsky (5.37%)¹⁰⁾ 等産のものは本産地産のものと同

第2図 フェルグソン石(F), 褐簾石(A) の autoradiograph



第3図 顕微鏡写真 (×10)



(I) 褐簾石の伸長方向に垂直に切断した薄片。

(II) 同じく平行に切断した薄片。

(A 褐簾石, F フェルグソン石, Q 石英, P 斜長石, X ゼノタイム, Z ジルコン)

第2表 フェルグソン石の化学分析 (長谷川)

Wt%		原子比		O=4.00
[Y] ₂ O ₃	37.64	269	0.76	1.03
[Ce] ₂ O ₃	3.68	22	0.06	
ThO ₂	1.48	6	0.02	
UO ₂	5.34	20	0.06	
CaO	0.74	13	0.04	
Fe ₂ O ₃	1.76	22	0.06	
Al ₂ O ₃	0.52	10	0.03	
MnO	0.04	1	—	0.97
MgO	none	—	—	
Nb ₂ O ₅	32.84	247	0.72	
Ta ₂ O ₅	10.97	50	0.15	
TiO ₂	1.33	17	0.05	
SiO ₂	0.98	16	—	
ZrO ₂	0.20	2	—	
H ₂ O(+)	1.62	—	—	Total
H ₂ O(-)	0.28	—	—	
Total	99.42			
G ²⁰ ₄ °	5.52 ₂			

第3表 モナズ石の化学分析 (長谷川)

Wt. %		原子比		O=4.00
Ce ₂ O ₃	24.56	150	0.31	0.93
[La] ₂ O ₃	31.46	190	0.45	
[Y] ₂ O ₃	3.12	22	0.05	
ThO ₂	8.34	31	0.07	
Fe ₂ O ₃	0.85	11	—	
Al ₂ O ₃	0.16	3	0.05	
U ₃ O ₈	0.21	1	—	
CaO	0.34	6	—	1.03
MnO	tr	—	—	
MgO	none	—	—	
P ₂ O ₅	26.71	376	0.89	
SiO ₂	3.53	58	0.14	
H ₂ O(+)	0.44	—	—	
H ₂ O(-)	0.09	—	—	
Total	99.81			
G ²⁰ ₄ °	5.12 ₀			

たように、散点状にかなり多量に存在している。完全な結晶は得られなかったが第3図(II)の如き四角形の断面をもつものが多い。顕微鏡下では赤褐色等方性である。

化学分析の結果を第2表に示した。これを他の多くの本邦産フェルグソン石の化学成分と比較すると、ややUの含量の多い部類に属する。稀土の大部はY族元素であり、 $[Y]+[Ce]+U+Th+etc.=Y$ と表わし化学式を求めると $Y_{1.03}(Nb_{0.72}Ta_{0.15}Ti_{0.05})_{0.97}O_{4.00}$ となり、 $YNbO_4$ の式に一致している。

尙フェルグソン石の化学分析値中、異常に高いU含量を示すことがあるが(例えば水晶山産 UO_2 5.70, UO_3 3.06%), これは包有物として含まれる閃ウラン鉱等に由来することが多い^{(11), (12)}。本産地のものは顕微鏡及び autoradiograph の観察でも、閃ウラン鉱等の包有物は認められないから UO_2 の5%程度はフェルグソン石の成分として入り得るものであろう。

4. モナズ石

モナズ石は褐簾石・柘榴石・フェルグソン石集合塊中に産することは稀で、それとは別に電気石及び白雲母に伴つて長石類中に産する。一般に1cm以下の自形であるが、2.0×2.5×4.0cmの大晶が見出されたこともある。(100), (101)面の発達した扁平な結晶形を示し、鏡下では淡黄色均質である。

化学分析の結果を第3表に示した。この結果は既に発表された石川産モナズ石の分析値⁽¹³⁾に類似している。モナズ石はCe族稀土の磷酸塩で、一般にCeとCe以外のCe

族稀土 (これを La で代表させる) を略 1:1 に含み, その他少量の Y 族稀土及び相当量の Th を含む。このモナズ石は $Ce:La=1:1.27$ であり, Y_2O_3 約 3%, ThO_2 約 8% で普通にみられるベグマタイト産モナズ石の化学成分である。 SiO_2 を 3.53% 含んでいるが, これは P を Si で置換して存在するためであろう。分析結果から原子比を計算し化学式を算出すると $(Ce_{0.31}La_{0.45}Y_{0.05}Th_{0.07}etc_{0.06}/0.93)(P_{0.89}Si_{0.14})_{1.03}O_4$ となり, モナズ石の $CePO_4$ に一致している。

終りに臨み終始御指導を賜つた大森教授に深謝の意を表する。又現地調査のさい御助力を頂いた野木博氏に謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) Ueda, T., Mem. Col. Sci. Univ. Kyoto, B, **12**, 145~163, 1955.
- 2) Hasegawa, S., Sci. Rep. Tohoku Univ., III, **6**, 39~56, 1958.
- 3) Tempel, H.G., Chem. Erde, **11**, 523~551, 1938.
- 4) Hata, S., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **36**, 112~129, 1939.
- 5) Hasegawa, S., Sci. Rep. Tohoku Univ., III, **6**, 331~387, 1960.
- 6) Hutton, C. O., Am. Min., **36**, 233~248, 1951.
- 7) 大森啓一, 長谷川修三, 岩鉱, **39**, 97, 1955.
- 8) Hasegawa, S., Sci. Rep. Tohoku Univ., III, **5**, 345~371, 1957.
- 9) 長島弘三, 日化, **72**, 53, 1951.
- 10) Ovchinnikov, L. M., Tzimbaleiko, M. N., Min. Abst., **10**, 453~454, 1947~49.
- 11) ウラントリウム鉱物研究委員会編, ウラン, 286, 1960.
- 12) 長島乙吉, 長島弘三, 日本希元素鉱物, 210~218, 1960.
- 13) 柴田雄二, 木村健二郎, 日化, **42**, 957~964, 1921.

福島県雲水峰鉱山産蛭石の X 線の性質

Vermiculite from Uzumine mine, Fukushima Prefecture

大 森 啓 一 (Keiichi Omori)*

長谷川 修 三 (Shuzo Hasegawa)*

吉 岡 隆 (Takashi Yoshioka)**

1. 蛭石の産状

福島県雲水峰鉱山産蛭石¹⁾ については既に記載したところがあり、又このペグマタイト産諸鉱物²⁾ についても既に述べたので、こゝには蛭石の産状について記すことにする。

この実験に用いた蛭石は4種で、その産状は次の如くである。

雲水峰のペグマタイト露天掘の内壁北斜面に、6m 大の蛇紋岩がペグマタイト中に捕獲されている。この蛇紋岩の周囲に蛭石帯が厚さ約 10cm で発達している。蛭石は濃茶褐色を呈し、その鱗片状結晶は何れも蛇紋岩とペグマタイトの境界に平行に配列している。この蛭石を便宜上 A と名付ける。

この露天掘より北東に直距約 100m、比高約 20m 隔つた旧石綿露天掘跡の蛇紋岩中に厚さ約 1m のペグマタイトがあり、この両盤接触部に厚さ 2~5cm の蛭石帯が発達している。この蛭石も濃茶褐色、鱗片状を呈し、結晶は数 mm 大である。この蛭石を B と名付ける。

更にこれより約 10m 離れたところに、30~50cm 大の塊状蛇紋岩の周囲に蛭石が発達している。この蛭石は銀灰色を呈し、鱗片状結晶の大きさは 1cm、蛭石帯の厚さは 3cm に達する。この蛭石も滑石を伴う。この蛭石を C と名付ける。

この附近の蛇紋岩中に厚さ 4~5cm のペグマタイトがあり、この接触部には蛭石が発達している。この蛭石帯の厚さは 2cm で、蛭石は濃茶褐色、鱗片状を呈する。これを D と名付ける。

以上4種の蛭石を化学分析したところ、何れも標式的蛭石の結果と一致した。蛭石の化学組成については既に述べたので、こゝには省略する。

2. X 線の性質

次にこれらの蛭石の X 線粉末廻折曲線を Geigerflex で作成、網面間隔 d 及び相対強度 I/I_0 を求めたところ、第1表の様な結果を得た。こゝに使用 X 線は $\text{CuK}\alpha$ (フィルター Ni), 30kV, 10mA である。この結果は既に得られた蛭石の資料と良く一致している。

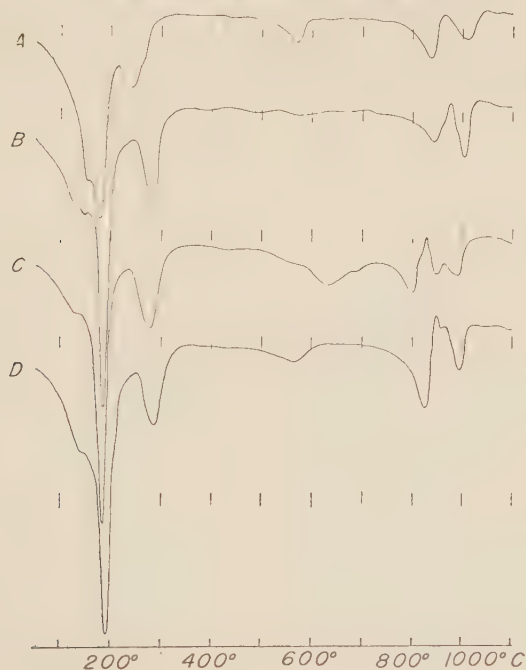
* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

** 日本セメント株式会社 (本研究は東北大学理学部で行つた)

第 1 表

A		B		C		D	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
14.5	100	15.8	11	15.8	12	15.8	13
		14.3	100	14.3	100	14.3	100
		12.6	11			12.6	7
						11.3	5
7.26	4	7.20	5	7.26	9	7.20	10
4.82	7	4.82	9	4.80	13	4.80	20
				3.99	1	3.99	3
				3.65	8		
3.62	16	3.60	28	3.60	33	3.60	46
				3.19	2	3.20	3
2.89	19	2.98	36	2.89	47	2.89	61
2.39	2			2.40	4	2.40	3
2.07	2	2.11	4	2.06	4	2.06	7
				1.80	1	1.80	3
				1.68	1		
				1.60	1	1.61	2
1.53	2			1.54	1		
1.45	2	1.47	2				
				1.44	3	1.45	4
				1.34	1		
				1.31	1		

第1図 蛭石の曲線



3. 示 差 熱 分 析

次に同一試料を用いて示差熱分析を行つた。こゝに実験試料は何れも約 0.4g を使用、電気炉の加熱速度は毎分 10°C であつた。この結果を第1図に掲げる。こゝに 600°C 附近に小さな吸熱ピークが表われたので、念のため $1\text{N-NH}_4\text{NO}_3$ で5分間沸騰処理をし、又別にエチレングリコール処理を行い、Geigerflex で X 線粉末廻折曲線を作成、上記第1表 $14.3\sim 14.5\text{\AA}$ の最大曲線の変化を調べたところ、前者の実験では 10\AA に移行、後者では変化しなかつたので、緑泥石混合層やモンモリロナイトが含まれていないことが判つた。これについては更に赤外線吸収曲線で検討の予定である。

終りに臨み、示差熱実験に関して便宜を与えられた農学部内山修男教授及び増井淳一助教授、又蛭石の採集に関して協力された日本蛭石企業株式会社大塚清彦、青木亮吉氏に深謝の意を表する。

引 用 文 献

- 1) 大森啓一，福島県石川郡玉川村小高及び須賀川市雲水峰産 Mg ヒル石の産状と化学組成，*鉱物誌* **3**，478~485，1958.
- 2) ウラン・トリウム鉱物研究委員会，ウラン—その資源と鉱物，452，1961.
大森啓一，長谷川修三，今野 弘，福島県雲水峰鉱山産ユークセン石の化学成分，*岩鉱* **42**，256~260，1958.
大森啓一，今野 弘，焼成蛭石の化学組成，*岩鉱* **44**，187~188，1960.

鉱物学及び結晶学

8520, クロリトイド Halferdahl, L. B.

多彩な実験方法を駆使し、クロリトイドの化学組成、X線研究、光学的性質、安定領域、現出状態につき述べた総括的な論文である。化学組成については新化学分析値5個と既発表の論文より98個の分析値を挙げ、CaOを不純物として、クロリトイドの化学式から除外し、 TiO_2 についても同様の観点から議論した。クロリトイドは単斜及び三斜晶系の両者があり、これは α 線粉末回折値により区別が可能である。三斜晶系のクロリトイドは、単位格子が単斜晶系のその1/2である。又単斜晶系の場合、光軸面が(010)に直角であるが、三斜晶系では(010)に殆んど平行である。クロリトイドは温度の上昇により、低圧では鉄堇青石+hercynite+vapour、高圧では十字石+鉄簪石榴石+hercynite+vapourに分解する。クロリトイドは約1万バールでのみ合成される。低圧では淮安定のchamositeが存在する為、クロリトイドは合成されない。しかし天然のクロリトイドは、1万バール以上でも安定であり、又低圧においても約600°C以下では分解しない。クロリトイドを含む岩石は、 K_2O 、 Na_2O 、CaOおよび鉄苦土成分に比してやや Al_2O_3 に富み、MgOに比してFeOに富む。この特徴を有するpeliticおよびlateriticな堆積岩類では広域および接触變成作用のどちらでも、クロリトイドがまず最初に形成される鉱物である。変成度が進むと、紅柱石、藍晶石、十字石などを伴う。熱水性の脈中にもクロリトイドは出現し、Harkerの如くその生成にstressを考える必要はない。

又クロリトイドの生成、消滅の過程に種々の反応式を与えている。(Jour. Petr., 2, 49~134, 1961) [大貫]

8521, Sapphirin の化学式と格子恒数 Kuzel, H. J.

天然産 (Fiskernäs) と人工の sapphirin 結晶について X線的に再検討して次の値を得た。 $a_0=11.26\text{\AA}$, $b_0=14.46$, $c_0=9.95$, $\beta=125^\circ 20'$, 空間群 $P2_1/c_0$ 人工晶の光学的性質は光軸面, (010), $c \wedge Z=13^\circ$, $(-) 2V=64^\circ$, $\alpha=1.701$, $\gamma=1.705$. 化学式は従来 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 即ち $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ とされてきた。天然産の比重は 3.49 で, $Z=8$ が得られこの式は $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_4\text{O}_{40}$ となる。人工晶の化学式は $\text{MgSi} \rightarrow \text{AlAl}$ の置換が行われて, $\text{Mg}_7\text{Al}_{18}\text{Si}_3\text{O}_{40}$ が妥当と思われる。尙人工晶は MgO , Al_2O_3 , SiO_2 の混合物を 1450° に加熱して得られ、径 0.18mm 程度の四角板状結晶である。(Neues Jahrb. Monatsh., 213, 68~71, 1961) [長谷川]

8522. Boltwoodite の新資料 Honea, R. M.

Boltwoodite は 1956 年 Frondel および伊藤両氏によつて記載された alkali-uranyl 珪酸塩で、ウランの二次鉱物としてかなり普遍的に見出される。化学式は $\text{K}(\text{H}_3\text{O})\text{UO}_2(\text{SiO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0 \sim 1$) に相当し kasolite に類似している。赤外線分析によれば nesosilicate に属す。 $\alpha=1.668 \sim 1.670$, $\beta=1.695 \sim 1.696$, $\gamma=1.698 \sim 1.703$, $(-) 2V$ 大で光学的性質は斜方晶系のようであるが実際は b 軸方向に伸びた単斜晶系の結晶であろう。放射状の針状あるいは繊維状結晶として母岩の孔隙や割目を coating して産したり、閃ウラン鉱の仮像として産

する。ウラニール塩、珪弗化アルカリ、珪酸アルカリ、水酸化アルカリ等の溶液から熱水的に合成で、試薬如何によつて K, Na, NH_4 analogue を生ずる。例えば Na_2SiO_3 , 醋酸ウラニール, NaOH の溶液を 242°C , 42hrs. 熱すると Na-boltwoodite が生成される。(Am. Min., 46, 12~25, 1961) [長谷川]

8523, 昭和基地 ユークセン石—ポリクレー
ース石系鉱物 Hayashi, S., Nagashima, K.

閃緑片麻岩中のベグマタイトに産した放射能の強い黒色鉱物の比重は約 5.5 でメタミクト化しており、 1000°C 7 時間加熱した試料の X 線粉末像はユークセン石のそれと一致し、D.T.A. 曲線は 760°C に著しい発熱ピークがある。化学分析の結果は MnO 0.05, Fe_2O_3 1.07, CaO 0.64, MgO 0.22, $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ 0.38, $[\text{Y}]_2\text{O}_3$ 25.26, ThO_2 3.20, UO_2 11.48, UO_3 0.67, $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ 30.76, TiO_2 24.74, SiO_2 0.33, SnO_2 0.11, H_2O (+) 0.23, 合計 99.14% で $\text{A}_{1.00}\text{B}_{1.96}\text{O}_{5.83}$ となりユークセン石—ポリクレーース石系鉱物の化学式と一致する。(Nb, Ta) $_2\text{O}_5$: $\text{TiO}_2=1.0:3.6$ となり, Brčgger の分類によればポリクレーース石に相当している。(南極資料, 11 号, 27~30, 1961) [長谷川]

8524, 石英 クリソバル石の転位に対する Al_2O_3 の効果 Chaklder, D. C.

ブラジル石英を用いクリソバル石への転移に及ぼす Al_2O_3 の効果を実験した。 Al_2O_3 を 0.22, 0.88 及び 1.76% ($\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ が 200:1, 100:1, 50:1 及び 25:1) を加え 1500° , 1530° , 1570°C に加熱した。この結果 Al_2O_3 の比数的少量の附加 (0.22 及び 0.44% が石英の転移とクリソバル石の形成を可なり促進し, Al_2O_3 の附加量が 0.88% 及び 1.76% の

ときは 0.22 及び 0.44% のときよりも転移率がおそいことが判明した。これは $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ に critical ratio があり, そこで触媒効果が maximum になることを示す。石英の転移速度は一次反応であろう。しかしクリソバル石は 2 つの異なる比率を示す。最初は急速で, その後速度が遅くなる。この速度の変る点は約 $30 \pm 5\%$ クリソバル石のところである。(Jour. Am. Cer. Soc., 44, 175~180, 1961) [大沼]

岩石学及び火山学

8525, Soay 島ピ ライトによる砂岩の熔融 Wyllie, P. J.

Soay 島には Torridonian 砂岩に貫入した多数の塩基性及び超塩基性の小貫入岩体がある。このうちのピクライト・シルの 1 つは砂岩に増進変成作用を与え, 最も著しい部分では原鉱物の 92% を熔かしている。その冷却の間に鱗珪石 (現在は石英), 紫蘇輝石, 堇青石及び磁鉄鉱のマイクロライトが熔融した堆積岩中に生成されている。この熔融した捕獲岩の種々の時期における溶液の組成を化学分析およびモードから計算した。化学分析から, この熔融が過剰の蒸気圧下で行なわれたことが判る。熔融及び晶出作用の過程は $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O 系のものと非常に似ており, 圧力の上限は石英—鱗珪石 PT カーブから決めた。溶液は 430 kg/cm^2 の蒸気圧下で $1025\sim 935^\circ\text{C}$ で晶出し, ピクライトと熔融した堆積岩の反応から, 熔融の最も進んだのはピクライトの晶出作用が殆んど終つた時期である。又ピクライトの貫入時の温度は 1175°C であらう。(Jour. Petr., 2, 1~37, 1961) [青木]

8526, 方沸石玄武岩中の捕獲岩と粗粒玄武岩ベグマタイト Wilshire, H. G.

Sydney の南 50 哩に三疊紀の堆積岩に貫入した径 1/2 哩の方沸石玄武岩の plug がある。貫入時に周囲の砂岩や頁岩を捕獲し、マグマとこれらが反応し、捕獲岩の周囲に粗面岩、粗粒玄武岩、粗粒玄武岩ベグマタイトを生じている。これらの化学組成はアルカリ玄武岩マグマが混成作用を伴わず晶出分化によりて生成されたものと非常に似ている。これらの生成物はマグマ中に冷えた捕獲岩が取込まれた時、その方へアルカリを含む揮発成分が移動し、同時に捕獲岩はマグマ中に加熱によりガスを放出する。この為、捕獲岩の周囲には一層揮発成分は濃集し、Ca, Mg 等は外側へ移動し、砂岩の周囲には透輝石、斜長石が生ずる。一方、頁岩の周囲には輝石コロナは生じないが、ベグマタイトや粗面岩が良く発達する。尙玄武岩、ベグマタイト、捕獲岩等の 9 個の化学分析を行なった。(Am. Jour. Sci., 259, 260~279, 1961) [青木]

8527, Mugearite Muir, I. D., Tilley, C. E.

Hebride と Hawaii 玄武岩々石区のアルカリ岩系 mugearite での互いに化学的、鉱物学的な長石と輝石の類似に著者等は注目し、上記岩石区および New Zealand の mugearite 及びその関聯岩の詳細な研究を行なった。これらの岩石区の mugearite 10 数個の化学分析を行ない $MgO \cdot FeO + Fe_2O_3 - alkalis$ 三角図に点示すると同一分化経路を示す。これら岩石から輝石 10, チタン磁鉄鉱 3, 長石 25 個を分離し、化学分析および光学性質の測定を行なった。Mugearite 及びその関聯岩のノルム長石は Or-Ab-An 図のアノーソクレース区域の端に点示される。一方、化学分析から求めた長石の

晶出経路は基性アンデシンからライム・アノーソクレースへと進む。Hawaiiite では斜長石と Ca・アノーソクレースはほぼ等量か、前者の方が多いが、mugearite では後者の方が、ずつと多く、時に Na・サニイデンを伴うこともある。(Jour. Geol., 69, 186~283, 1961) [青木]

8528, 第三紀酸性 ガラマ 質火山岩中の輝石と橄欖石 Carmichael, I. S. E.

9 種の英国及びアイスランドの第三紀酸性ガラス質火山岩 (ソレーアイト岩系) の総化学組成及びガラスの化学組成を求め、この中に共存する斑晶輝石と橄欖石を分離し、化学分析及光学性質の測定を行なった。これらの有色鉱物は何れも鉄に富み、マグマとほぼ平衡を保つて晶出した。輝石の晶出経路は Skaergaard のものと良く似ているが後者のものほど $Mg + Fe^{2+}$ による Ca の置換が著しくないのでかなり Di-Hd 線側にある。又鉄普通輝石は鉄の濃集と共にアルカリが増加するが、Z 群中の Al は殆ど変化していない。これは Skaergaard のものとかかなり対称的である。鉄に富む普通輝石と橄欖石の化学組成と光学的性質の間の関係を示す図を作成している。(Jour. Petr., 1, 309~336, 1960) [青木]

8529, Yellowstone の流紋岩 熔岩流と熔結凝灰岩 Boyd, F. R.

Wyoming, Yellowstone 公園の流紋岩高原は主に熔岩流と熔結凝灰岩から成り、少量の流紋岩ドーム、玄武岩及び流紋岩玄武岩の mix-lava を伴う。これらの流紋岩類は Pliocene に噴出し、2 つの単元に分けられる。1 つは初期に噴出した Yellowstone tuff で、600 平方哩に亘り分布し、他の 1 つは、少し遅れて流出した Plateau flow で、1000 平方哩を覆う。Yellowstone tuff の底部は黒曜石に熔結し、上部にゆくにつれて硬

化し、石質流紋岩となる。この tuff は pyroclastic flow として emplace し、多数の火道から非常に短時間の間に抛出された。又このタイプの噴出の熱力学的解析を行い、火道内と emplacement の間におけるエネルギー変化の値を求めた。流紋岩ガラスが熔結するときの最低温度を室内実験から約 600°C としている。(Bull. Geol. Soc. Am., 72, 387~426, 1961) [青木]

8530, アルカル岩中の文象置換構造 Tikhonenkov, I. P.

コル半島, ウクライナ, イェニセイ山脈, 東部サヤン, クズネツツアルタイ等のアルカリ岩中の文象構造を研究し、岩漿性熔液の共融結晶作用の結果出来たとする従来の説に反対し、交代作用によつて形成されたとしている。調査地域の霞石閃長岩では、長石の大きな結晶中に虫状の霞石が見られる。長石の部分は同一の光学方位を示すが、霞石の部分は文象構造に隣接する霞石の光学方位と同じであり、虫状の霞石の部分は文象構造の一部であると同時に周辺の霞石の一部でもあることを示す。従つてこれら虫状の霞石は、最初互に接していた霞石結晶の境界に長石が入りこんで置換され、その残存物として虫状に残つたと考えられる。ヒビンスキ底盤のイジヨラ岩ウルト岩中には霞石と長石の文象構造の他に、エジル石と霞石、鉄雲母と燐灰石、鉄雲母と霞石、曹達角閃石と霞石の文象構造がある。ジュダノフスキ底盤の塩基性岩或いは超塩基性岩中のマリウボル岩の接触部(塩基性斜長石が霞石によつて置換)や、ロヴオゼルスキ底盤の霞石閃長岩、斑瀾岩一紫蘇輝石斑瀾岩(中性長石が微斜長石に置換されている)では明らかに交代作用に付随して文象構造が形成されており、文象置換構造は交代作用を受けた岩石に

特有のものであると考えられる。(Mem. All.-Union Min. Soc., 90, 252~255, 1961) [千葉]

8531, 南東アラスカ超塩基性岩類の起源 Taylor, H. P., Noble, J. A.

南東アラスカでは、斑瀾岩を伴う35個の超塩基性岩体が、巾 30 哩、長さ 400 哩にわたり分布する。これらは Coast Batholith による emplacement より以前に貫入したものである。35 個の岩体のうち、多くは角閃石輝岩を主とするが、8 個は純橄欖岩、橄欖岩をも含んでいる。橄欖岩類をも含めると、超塩基性岩体は、純橄欖岩、橄欖岩、橄欖石輝岩、輝岩、角閃石岩が中央部から周辺部へと還带状配列を示している。上記の順序に岩型が変化すると、その構成鋳物中の Fe/Mg 比が増大する。橄欖石、透輝石質普通輝石、角閃石、磁鉄鋳が主要構成鋳物であるが、斜方輝石は現れず、斜長石は少量のみ後期の分化岩中に出現する。これら諸岩石をもたらしした岩漿の生成を考えると crystal fractionation による分化は適当でなく、mantle の fractional fusion により導かれたとみるべきであろう。(21st Int. Cong., Part 8, 175~167, 1960) [大貫]

8532, 熱水合成の解釈からみた沸石相 Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S., Taloy, A. M.

種々のデータから Ca-Al 珪酸塩鋳物、Na-Al 珪酸塩鋳物を伴う組合せに関して、沸石相が与えられた。沸石相は、従来の変成作用と続成作用の間の橋わたしをする。ニュージーランド地向斜の変成作用が再検討され、沸石相岩石の存在が広範囲にみとめられた。そこでは、凝灰岩及び火山性硬砂岩中に、低変成度で輝沸石一方沸石一石英の組合せ、高変成度で濁沸石一曹長石一石英の組合せがみら

れる。沸石相と典型的な緑色片岩相の間には、石英—プレーナイト及び石英—パンベリー石の組合せがみられる。堆積岩、アルカリ火成岩及び節理などにみられる沸石について、第一に $(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3$ に対する水の量は、エントロピーの理論的期待にしたがい、形成温度が低いほど増加する傾向があり、第二に、沸石は、その形成環境によつて珪酸含有量に基き3グループに分けられる。方沸石+石英=曹長石+水などの重要な反応についての固相圧と水蒸気圧の影響が研究され、水蒸気圧 1000bar で反応温度 280°C と定められたが平衡温度はもつと低いであろう。固相圧が水蒸気圧の3倍の条件下では反応温度は約 200°C に低下する。沸石相の上限は約 300°C で、固相圧と水蒸気圧はほぼ等しいと思われる。(Geochem. Cosmochem. Acta, 1959, 17, 53~107) [蟹沢]

8533, West-Central Vermont, Taconic Range 附近の下部古生層岩石の変成作用 Zen, E. AN.

表記地域は、早期カンブリア系~中期オールドビス系の砂質岩、泥質岩を源岩とする千枚岩、粘板岩、からなる。一般にごく細粒のため鉱物決定には X線と顕微鏡を用いた。この地域の変成相として主要な鉱物組合せは 1) 白雲母—緑泥石—石英、2) 白雲母—ソーダ雲母—緑泥石—クロリトイド—石英、3) 白雲母—緑泥石—クロリトイド—緑簾石—赤鉄鉱—磁鉄鉱—石英、4) 白雲母—黒雲母—石英—石墨、5) 白雲母—スティルプノメレン—緑泥石—曹長石—微斜長石—石英、6) 方解石—ドロマイト—緑泥石—白雲母、7) 方解石—石英—緑泥石である。1) の組合せが広範に分布することは、緑泥石が $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ および $(\text{Fe}, \text{Mg})/\text{Al}$ が変りやすいことを示す。

分析された緑泥石は $\text{Al}/(\text{Fe}, \text{Mg})$ の最も高いものの一つである。1) の組合せ中で共生する白雲母とソーダ雲母は、この変成度ではごく限られた固溶体を作り、 $d(100)$ は各々 9.97(5) Å, 9.62(3) Å である。比較的 Al に富む岩石はクロリトイドを含み Al に乏しい岩石はスティルプノメレンをもつ。スティルプノメレンとクロリトイドは共存しないもので、これは物理条件よりむしろ化学条件に支配される。鉱物組合せの解析の結果、最も低変成度のところでも岩石は相平衡に達している。低変成度泥質岩におけるアイソグラッドとしては、クロリトイドが最も有効であるが、岩石の化学成分に支配されるため全ての泥質岩には産出しない。さらに鉱物組合せは本質的に単純なものである。(Am. Min., 45, 129~175, 1960) [蟹沢]

金属鉱床学

8534, Arkansas, Saline County の石鹼石鉱床におけるニツケルの産状 Sterling, P. J., Stone, C. G.

Saline County の Little Rock 西方 15 哩にある石鹼石鉱床では、痕跡程度から最高 15% に及ぶ Ni が含有される。この石鹼石鉱床は古生代の粘板岩・チャートなどを貫ぬく蛇紋岩々脈の周縁部に存在し、石鹼石は 50% 以上の滑石とドロマイト・蛇紋石などから構成され微量の硫化物もある。初生 Ni 鉱物としては含 Ni 硫化物 (恐らくは含 Ni 黄鉄鉱及び磁硫鉄鉱) が考えられ、これらはドロミテックな岩石中に鉱染状若くは微脈をなし、含 Ni 品位は不定であるが、高品位部では Ni 3.1% におよんでいる。しかし一部の Ni は蛇紋岩自身の silicate structure 中に取り込まれていると考え

られる。褐鉄鉍質の石鹼石及び風化した蛇紋岩帯中に Ni が高品位であることは、Ni の残積的濃集による。(Econ. Geol., 56, 100~110, 1961) [山岡]

8535, Idaho, Lemhi Pass 地方の Th 鉍化作用 Anderson, A. L.

当地方の Th 鉍化作用は先カンブリヤ紀の珪岩、千枚岩中の破碎帯に沿つて営まれており、その晶出順序は早期より黒雲母、金雲母、絹雲母、緑簾石、褐簾石、トリウム石、モナズ石、ゼノタイム、燐灰石、ユークセン石、鏡鉄鉍、重晶石、長石、方解石、磁鉄鉍、黄鉄鉍、石英及び玉髄の順である。各鉍物は破碎帯中に不規則斑点状に分布し、恐らく岩漿源から由来した流体が、破碎帯に沿つて上昇し鉍化作用の初期の段階では、深熱水性の条件下で雲母類、Th 及び稀土類鉍物を沈澱晶出し、重晶石、長石、方解石、石英等はこれよりやや後期の産物で、玉髄は最晩期の生成物である。(Econ. Geol., 56, 177~197, 1961) [阿部宏]

8536, Quebec, Chibougamman 地域 Cedar Bay 鉍山における母岩の変質 Miller, R. J. M.

カナダ、ケベック州北部の Cedar Bay 鉍山は Chibougamman 斑紋岩-斜長岩岩体中に胚胎する金、銅鉍床である。本鉍床は断層および裂隙に沿う空隙を充填或いは交代するが、その母岩が一つの組成を有する岩石からのみ成つているので、鉍床母岩の変質を研究するのに非常に都合がいいと考えられる。Chibougamman 岩体は鉍床周辺では変質を受けて (a) tombstone meta-anorthosite (b) sericite meta-anorthosite (c) chlorite meta-anorthosite の三種の岩石になつているが、これら岩石の約 250 枚におよぶ薄片を詳細に観察した結果、変質鉍物の種類、量変化及び産状等により 5 つの

変質帯に分帯し得た。これらの変質帯は全く順序正しく鉍体の形に平行に並び、更にその厚さは鉍床富鉍部の位置に支配され、富鉍帯の厚さに直接比例して居るのでこの変質帯の変化は探鉍に非常に有効である。本論文では筆者はかゝる結論を導くために行つた岩石中の緑泥石、緑簾石、絹雲母、燐灰石、陽起石、長石類、炭酸塩鉍物等各鉍物の各変質帯における産状および光学的性質の観察をかなり詳細に記載しているが、成分の移物、或いは岩相変化などに関しては殆んど述べていない。(Econ. Geol., 56, 321~330, 1961) [島]

8537, 石灰岩中に於ける亜鉛および鉛鉍床の下降性変化 Takahashi, T.

温度と湿度の異なつた代表的な 3 つの地域即ち Nevada 州 Goodsprings 地方 Upper Mississippi Valley 地方, Southern Appalachian 地方から得られた下降性亜鉛及び鉛鉍物の水溶液中での溶解度を測定し、又理論的に平衡状態での溶解度を計算し、物理化学的に扱うことによつて、各鉍物相互の安定領域を決定し、野外観察で見られた各地域での鉍物産出の相異を比較説明している。下降性鉍物としては菱亜鉛鉍、加水紅亜鉛鉍、水酸化亜鉛鉍、異極鉍、珪酸亜鉛鉍、白鉛鉍、方鉛鉍、硫酸鉛鉍、一酸化鉛、鉛丹、二酸化鉛、水鉛鉍でその他に輝水鉛鉍、カドミウム鉍物についての多様な変遷を論じ、又各地成での下降性相に見られる、Mo, As, V, P 等の微量成分の源についても言及した。菱亜鉛鉍、加水紅亜鉛鉍、水酸化亜鉛鉍の間の安定性について、水溶液系では全 CO₂ の濃度と pH で規制され乾燥系では CO₂ の分圧で規制される。加水紅亜鉛鉍は乾燥した地域では普通に産するが、湿つた地域ではまれであることが説明され、又

Southern Appalachian で異極鉍が普通に産することや、Upper Mississippi Valley 地方では加水紅亜鉛鉍や異極鉍よりも菱亜鉛鉍が優勢であることを、地下水や土壌の pH で説明した。水鉛鉍、白鉛鉍、硫酸鉛鉍等の下降性の鉛鉍物および Cd 鉍物の安定領域は pH, Eh, 溶液中の全 S 濃度又は CO₂ 濃度に関し計算されている。(Econ. Geol., 55, 1083~1115, 1960) [梅原]

石油鉍床学

8538, 堆積物および石油中の炭化水素 Meinschein, W. G.

現世海成堆積物 (Gulf of Mexico) とオクラホマ原油、テキサス原油中の炭化水素類についてクロマトグラフィ、種々のスペクトロスコピイ等の方法を用いて吟味した結果、堆積物中に発見される炭化水素類は原油中に発見されるものと殆ど同一の化合物であるが、その量的分布には差がある。*n*-paraphine は例外だが堆積物と原油中の飽和炭化水素類は著しく類似する。又 polycyclic aromatics は、前 2 者で確かに化合物の相対的な量比、その複雑さの点で異なるが、これは原油が種々の堆積物の炭化水素類の集積物であること、移動中の変化 (化学変化を意味しない) 等により当然のことである。堆積物及び原油中の炭化水素の構造は又、これらの化合物が動植物自体の生産物から得られることを示す。何百万年前の石油中の炭化水素の構造, molecular weight が、現世堆積物中の炭化水素に同一であるという事実は、これら炭化水素類が、堆積環境内で大きな安定性をもつことを示す。以上から、堆積物、原油中の炭化水素の分布的相違は炭化水素集積過程の相違のみで説明し得る。即ち、

堆積物中の動植物遺体が堆積後間もなく受けるバクテリア作用、不飽和化合物の再配分を除けば、石油鉍床を形成する作用は、有機物が石油様化合物に化学変化することは重要でなく、寧ろ物理的な作用が重要である。従つて石油母岩と称するような特殊な源岩を想定する必要はなく、一般的な堆積岩の殆どのが、いわゆる“石油母岩”であり得る。(Geochim. et Cosmochim. Acta, 22, 58~64, 1961) [田口]

8539, New Mexico, Bisti 油田の油, ガスの動水学的考察 McNeal, R. P.

Bisti 油田は白堊紀の Gallup 砂岩から油とガスを産出する。この Gallup 砂岩は 30 哩以上に亘つて、帯状に分布し、構造的な高まりとか nosing はなく、油ガスの集積を control したものは permeability と hydrodynamics によると考えられる。この permeability lense は marine, epineritic, transition deltaic の 4 つの岩相の中の epineritic に発達し、海浜或いは海成に近い堆積環境を示す。transition zone からの 21 のコア分析から計算して capillary pressure は次の式で求められる。 $p_c = (p_w - p_0) \times 0.433 \times Z$, (p_c : capillary pressure, p_w : specific gravity of water (1.03 for 45,000 ppm), p_0 : specific gravity of oil (0.7 for 39°), 0.433: pressure in pounds per square inch, Z : height of oil column) $p_c = (1.03 - 0.7) \times 0.433 \times 365 = 52.2$ psi, 静水の状態のもとで水は 0.466psi/ft, 油は 0.303psi/ft 圧力が増加する。上に示した様にこの地方の西の端では油が 365 呎高い位置にあり、Bisti 油田の capillary pressure は静水圧の状態で 50psi 以上の圧力があつて Gallup 層のコアの分析の結果からも capillary

pressure 50psi のもとで、上方に移動することを意味する。(Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 45, 315~329, 1961) [阿部]

8540, Velocity logs からの孔隙率評価に関する地質学的因子 Sarmiento, R.

孔隙率の決定に対しては音響学的速度と孔隙率の間の関係について velocity logs を利用する方法が試みられている。砂岩に対する速度と孔隙率の関係は岩石の年代、組成、深さ、圧緊、頁岩化性、岩石空隙中の流動体の型等の多くの地質学的因子が関係する。特に岩石中の鈹物組成が重要な役割を有している。筆者は古生代と中生代・第三地の2つの型の砂岩に対して travel time と porosity の関係を比較して深さに関しては古生代の Mid-Continent 砂岩の方が新しい時代の砂岩よりも travel time ($\mu\text{sec}/\text{ft}$) が大きいことがみとめた。又第三紀、白堊紀の砂岩に対して 2500~4000ft と 6000ft 以上の異つた2つの深さに分て travel time と porosity の関係を調べると両者の関係が2つに区分される。shaliness の問題については Maracaibo Eocene の砂岩と Wyoming Cretaceous の砂岩について測定結果から相関係数を求めており、次に CVL, 音響学的或いは sonic travel time と sp. reduction factor から travel time を求める shaliness chart を示している。又鈹物組成の異なる場合の砂岩について travel time と porosity の関係が深さによつて異なるのでそれぞれの chart を示している。最後に carbonates に対する travel time と porosity の関係について述べており、深さに関しては砂岩より大きく、特に鈹物組成が重要な因子となっている。pure な dolomite は高い

velocity を示す。しかしながら time-stone や impure dolomite の場合は velocity の差異が生ずるので注意する必要がある。(Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 45, 633~644, 1961) [阿部]

8541, 地質環境における生化学的分布 Stevenson, F. J.

最近土壌の中の生化学的分布の研究が地球化学の問題に関連して盛んに論議されている。特にこの考察に関しては天然の沈積に関する生化学の保存に影響する因子についてとりあげられ、土壌中のアミノ酸のクロマトグラフによる研究結果についてのべている。新しい概念としては堆積岩や火成岩中の窒素の問題について論議している。生化学の保存の問題では嫌気性、好気性状態でその過程で多少の変化があるが、Valleentyne (1957) 等はクロロフィル態化合物を考えているが筆者はアミノ酸化合物について論議している。土壌中のアミノ酸の分析にはイオン交換クロマトグラフ法を用いて分離を行っている。又窒素の地化学的分布については Hutchinson (1954) によつて概説されているが、最近は多くの研究がなされ、筆者(1959)は古生代中の頁岩中の窒素について研究している。土壌や堆積物中の C/N 比に言及し、地表土壌の C/N 比は大体 10~12 で深層粘土やマールは 5.5 以下である。Mohamad (1949) による紅海の堆積物は 2.0~8.2 の値を示し平均 5.2, Arrhenius (1950) による大陸棚堆積物は 4.3~12.7 Waksman (1933) による海成堆積物は 5.3~13.3 の値を示す。最後に窒素の地化学的分布についてふれ、Hutchinson (1954) の研究による地殻中の窒素の分布状態を表示している。(Geochim. et Cosmochim. Acta, 19, 261~271, 1960) [阿部]

投稿規定

投稿者は次の点に注意して下さい。

1. 論文は和文又は英文原著とする。和文原稿は原稿用紙に当用漢字を用いて横書、英文原稿はタイプライトすること。
2. 図は白紙又は青色印刷の方眼紙に墨又は黒色インクで大きく書き、1/2 又は 1/3 などに縮小するのに適するよう、文字や記号を大きく書くこと。特に折り込み図の原稿は細部まで明瞭に書くこと。
3. 引用文献は論文末尾に引用順に一括して認ため、著者名、表題、掲載誌又は単行書名、巻、頁、年等の順に記すこと。
4. 別刷は 30 部まで経費を学会で負担するが、それ以上は実費を著者が支払うこと。

本誌抄録欄担当者 (五十音順)

青木謙一郎	秋月 瑞彦	阿部 宏	阿部 正宏	植田 良夫
上野 宏共	牛島 信義	梅原 嘉明	宇留野勝敏	大貫 仁
大沼 晃助	大森 啓一	折本左千夫	加藤 磐雄	蟹沢 聰史
河野 義礼	北代 吉宏	今野 弘	島 敞史	島田 昱郎
鈴木 光郎	関 寿和	田口 一雄	竹内 常彦	千葉とき子
長谷川修三	松本 陸士	山岡 一雄		

昭和 36 年 8 月 1 日 印刷

昭和 36 年 8 月 5 日 発行

発行所 仙台市片平丁 東北大学理学部内
日本岩石鉱物鉱床学会
〔電話仙台③ 5111 (内線311)〕

編集兼発行者 大 森 啓 一

印刷所 仙台市堤通27〔電話③2207〕
笹気出版印刷株式会社

印刷者 笹 気 幸 助

入会申込所 仙台市片平丁 東北大学理学部内 日本岩石鉱物鉱床学会

会費払込先 同 上〔振替仙台 8825 番〕

本会会費 一カ年分 正 会 員 1,000 円
購読会員 1,800 円

本誌定価 一 部 150 円 (会員外)
© 1961

The Journal of the Japanese Association
of
Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists

CONTENTS

- Variations in radioactivity and chemical elements across igneous contacts
(supplementary report) Z. Hatuda and S. Nishimura
- Petrochemical studies on the welded tuffs in Hokkaido (II)
..... S. Sato, Y. Kagawa and H. Shirahata
- Thermal study on some birnessite K. Okada
- Chemical compositions of allanite, fergusonite and monazite from the
Ushiroda pegmatite, Fukushima Prefecture S. Hasegawa
- Vermiculite from Uzumine mine, Fukushima Prefecture
..... K. Omori, S. Hasegawa and T. Yoshioka

Abstracts :

Mineralogy and crystallography. Chloritoid, etc.

Petrology and volcanology. Fusion of Torridinian sandstone by a picrite
sill in Soay, etc.

Sci. of metallic deposits. Nickel occurrences in soapstone deposits, Saline
County, Arkansas, etc.

Sci. of petroleum deposits. Significance of hydrocarbons in sediments and
petroleum, etc.

Published monthly by the Association in the Institute of
Mineralogy, Petrology and Economic Geology,
Tohoku University, Sendai, Japan